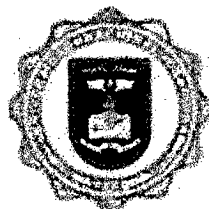


UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA FRACCIÓN
ARCILLOSA DE VERTISOLS DE LA PARCELA U.N.P – SAN
LORENZO, PIURA”**

POR:

FABIAN ENRIQUE NIMA RAMIREZ

**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA**

PIURA - PERÚ

2008

UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA FRACCIÓN
ARCILLOSA DE VERTISOLS DE LA PARCELA U.N.P – SAN
LORENZO, PIURA”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL
DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Bach. Fabian Enrique Nima Ramirez
Autor

Lic. Wilfredo Morales Castro. Mg.
Asesor

Dr. Jorge A. Bravo Cabrejos
Co-Asesor

PIURA - PERÚ

2008

UNIVERSIDAD NACIONAL DE PIURA

FACULTAD DE CIENCIAS


ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

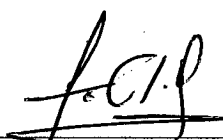


**“CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LA FRACCIÓN
ARCILLOSA DE VERTISOLS DE LA PARCELA U.N.P – SAN
LORENZO, PIURA”**

TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL
DE LICENCIADO EN FÍSICA**


Lic. José Roldán Llanos
Presidente


Dr. Francisco Arevalo Olivares
Secretario


MSc. Dante Llanos Caycho
Vocal

PIURA - PERÚ

2008

DEDICADO: A mi MADRE por comprender mi distanciamiento y aislamiento durante la realización del presente trabajo.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera agradecer al Dr. Jorge A. Bravo Cabrejos, Decano de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos y Responsable del Laboratorio de Análisis de Suelos de la misma Facultad, por el asesoramiento, los conocimientos y por la paciencia brindada durante la realización del presente trabajo.

Así mismo, mi agradecimiento muy especial a todo el Grupo de Laboratorio de Análisis de Suelos de la Facultad de Ciencias Físicas: Alejandro Trujillo Q, Yezefia Huaypar V, Maria Luisa Cerón L., y de manera especial a Mirian Mejia Santillan por su amistad, apoyo invalorable e incondicional durante la culminación de esta tesis.

Mi agradecimiento muy especial al Ing. Denis Silva Valdiviezo, profesor de la Facultad de Agronomía de la Universidad Nacional de Piura, por su gentil colaboración durante la extracción de las muestras estudiadas en el presente trabajo.

De manera muy especial, mi agradecimiento a mi profesor y amigo Mg. Wilfredo Morales Castro, ya que sin su apoyo moral y sin sus consejos no hubiera sido posible la realización de esta tesis.

RESUMEN

En este trabajo se estudia la caracterización mineralógica de la fracción arcillosa de dos muestras de suelos agrícolas pertenecientes a Vertisols provenientes del Valle de San Lorenzo, Departamento de Piura, mediante las técnicas analíticas de fluorescencia de Rayos X (FRX), difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer (EM).

Previo a su caracterización mineralógica las muestras fueron sometidas a análisis fisicoquímicos tales como medición de pH, determinación y eliminación de materia orgánica y análisis textural. En este trabajo se han utilizado dos muestras, las cuales han sido denominadas M1 y M2 y extraídas de dos calicatas diferentes a una profundidad de 50 cm y 150 cm respectivamente. Para la obtención de los espectros de FRX se necesitó hacer pastillas circulares de aproximadamente 1 cm. para M1 y de 2.2 cm. para M2 de diámetro, usando 0.57 gr. para M1 y 2.51 gr. para M2. Para el análisis por DRX se utilizaron tres métodos de preparación: el método de polvo, de Glass Slide y el de transferencia de filtro Millipore. Adicionalmente, las muestras fueron sometidas a la técnica de solvatación con etileno glicol para verificar, mediante DRX, la presencia de Montmorillonita. Los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura de ambiente por la modalidad de transmisión.

Por otro lado, el análisis de los resultados encontrados por FRX indica que ambas muestras tienen aproximadamente la misma concentración de Fe, que fue de aproximadamente 3.85% y 3.99% para M1 y M2 respectivamente. Así mismo, se observa la presencia de algunos elementos que sirven de nutrientes a las plantas (Ca, K, Cu, Zn y Mn); los cuales pueden estar presentes en los minerales de arcilla como cationes interlaminares.

En los resultados de los análisis mineralógicos por DRX de ambas muestras se observa la presencia de fases de Cuarzo, Albita y de minerales de arcilla como Montmorillonita, Illita (tipo 2:1) y Caolinita (tipo 1:1). Los resultados por EM para ambas muestras, evidencian la presencia de dos sitios de Fe^{3+} en estado paramagnético ocupando sitios Cis y Trans en la Montmorillonita; adicionalmente se observa la presencia de un doblete paramagnético de Fe^{3+} , el cual ha sido asociado a sitios tetraédricos en la Montmorillonita, ya que posee un corrimiento isomérico y un desdoblamiento cuadrupolar pequeño. Finalmente se identifica un doblete de Fe^{2+} , el

cual no ha sido asociado a ningún mineral, ya que sus parámetros se superponen a aquellos correspondientes a Montmorillonita, Illita y Caolinita.

El análisis cuantitativo de los resultados obtenidos por EM, permiten inferir que en ambas muestras los procesos de oxidación del hierro han sido predominantes durante el proceso de meteorización que han sufrido los Vertisols estudiados, ya que la concentración de Fe^{3+} es mayor que aquella de Fe^{2+} . Estos resultados también indican que el hierro se encuentra principalmente distribuido dentro los sitios octaédricos – Cis de la Montmorillonita de ambas muestras.

Un análisis de la concentración relativa de hierro para M1 y M2 calculada por EM indica que la concentración de hierro es similar en ambas muestras, lo cual está en concordancia con lo obtenido por FRX. Se debe aclarar que los resultados obtenidos por FRX son más precisos que aquellos obtenidos por E.M, ya que en el procedimiento utilizado en E.M se hicieron varias aproximaciones de los parámetros experimentales.

INDICE

CAPITULO I	INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II	MINERALES DE ARCILLA	5
2.1	Clasificación de los Minerales de Arcilla.	8
2.2	Esmectita.	10
2.3	Sitios Cis y Trans en la Montmorillonita.	13
2.4	Origen y Formación de las Esmectitas.	14
2.5	Importancia de la Esmectita en Suelos Agrícolas	15
CAPITULO III	FLUORECENCIA DE RAYOS X	16
3.1	Desdoblamiento de las Líneas Espectrales	16
CAPITULO IV	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	21
4.1	Ley de Bragg.	24
4.2	Factor de Estructura.	25
4.3	Anomalías en la Deducción de la Ley de Bragg.	26
4.4	Función de Interferencia.	27
CAPITULO V	ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	29
5.1	Emisión Gamma de Núcleos Aislados.	29
5.2	Absorción Gamma de Núcleos Aislados.	31
5.3	Emisión Gamma de Núcleos en Movimiento.	33
5.4	El Efecto Mössbauer.	38
CAPITULO VI	INTERACCIONES HIPERFINAS	49
6.1	Interacción Hiperfina Eléctrica.	49
6.2	Interacción Hiperfina Magnética.	64
6.3	Interacciones Combinadas.	69
CAPITULO VII	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	71
7.1	Preparación de Muestras.	71
7.2	Técnicas Analíticas de Medida.	72
CAPITULO VIII	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	82
8.1	Análisis Físico Químico.	82
8.2	Análisis por Fluorescencia de Rayos X.	83
8.3	Análisis por Difracción de Rayos X.	85
8.4	Análisis por Espectroscopia Mössbauer	91

CAPITULO IX	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	103
9.1 Conclusiones.		103
9.2 Recomendaciones.		105
BIBLIOGRAFIA		106

I. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo trata de la caracterización mineralógica de la fracción arcillosa de suelos agrícolas provenientes de la parcela experimental de la Universidad Nacional de Piura, UNP, ubicada en el Departamento de Piura, Colonización San Lorenzo, los cuales pertenecen a la orden de los Vertisols [1]. Para su caracterización se utilizan las técnicas de fluorescencia de Rayos X (FRX), difracción de Rayos X (DRX), y espectroscopia Mössbauer (EM). La primera de estas técnicas se usa con el objetivo de identificar y cuantificar los elementos químicos con número atómico $Z > 13$ presentes en las muestras en estudio. La técnica de difracción de Rayos X permite identificar los minerales que se encuentran en mayor proporción y con alto grado de cristalinidad en las muestras. Además, se muestra la efectividad de la técnica de solvatación con glicol de etileno para producir el hinchamiento de la estructura de la Montmorillonita; de tal manera que se verifique la presencia de dicha arcilla. Estas dos técnicas sirven de complemento a la técnica de espectroscopia Mössbauer.

La espectroscopia Mössbauer (EM) es una técnica nuclear que utiliza la emisión y absorción resonante de rayos gamma por ciertos núcleos. En consecuencia es una técnica isotópicamente selectiva por cuanto depende del isótopo que se desee observar. La EM de ^{57}Fe permite identificar los minerales que en su composición posean hierro, ya sea como catión principal, tales como los óxidos, hidróxidos y los oxi-hidróxidos de hierro (que denominaremos simplemente óxidos), o como catión de sustitución. Cabe mencionar que los minerales de arcilla pueden ser fácilmente identificados por EM, debido a que el hierro comúnmente sustituye isomórficamente al Al y/o Si dentro de sus estructuras, o puede estar presente como catión interlamina.

Las muestras de suelos agrícolas estudiadas en el presente trabajo han sido denominadas M1 y M2; dichas muestras han sido extraídas de dos calicatas de 0.50 m y 1.50 m de profundidad respectivamente. Ambas muestras son parecidas tanto en su composición mineralógica como en su distribución granulométrica (clase textural); en ambas muestras predomina la presencia de minerales de arcilla expandibles del tipo 2:1, tales como Montmorillonita e Illita, las cuales en época de estío (verano) forman grandes grietas que llegan a tener una profundidad hasta de 1 m. Dichas grietas se

cierran en época de lluvia o cuando son sometidos a riego. Por último, ambas muestras son de textura moderadamente fina (suelos francos).

Debido a que los minerales de arcilla del tipo 2:1 poseen elevada área superficial, estos suelos poseen alta capacidad de intercambio catiónico (CIC) que es una de las propiedades físico-químicas más importantes de los suelos, ya que de ésta depende el intercambio de cationes aprovechables por los cultivos. Adicionalmente, la capacidad de intercambio catiónico ayuda a recuperar la neutralidad eléctrica en los minerales de arcilla.

La elevada presencia de Montmorillonita (mineral expandible) en los Vertisols estudiados, le confiere a estos suelos un comportamiento físico especial que a continuación se explica. La Montmorillonita al humedecerse se expande y los suelos se tornan muy pegajosos; pero al secarse la Montmorillonita se contrae, ocasionando que la superficie del suelo se endurezca y presente un aspecto cuarteado. Este tipo de comportamiento físico del suelo constituye un problema para el manejo adecuado de estos suelos con fines agrícolas. Sin embargo, la baja permeabilidad que estos suelos presentan cuando se humedecen, los hace convenientes para cultivos que requieren retención del agua superficial. Debido a las continuas expansiones y contracciones que presentan estos suelos el terreno se contrae mucho más; ocasionando que dichos suelos tengan una elevada densidad.

La distribución a nivel mundial de los Vertisols según Fitz Patrick, E. A. (1987) ocurre principalmente en zonas áridas, semiáridas y tropicales húmedo secas, alcanzando una superficie total de unos 257 millones de hectáreas, ocurriendo las mayores áreas en Australia, India y Sudán. Los materiales originales de los Vertisols incluyen a rocas sedimentarias calcáreas, rocas ígneas, basalto, cenizas volcánicas y aluviones de estos materiales, cuya característica común es una *reacción básica* (proceso de hidrólisis). Es importante mencionar que dichos materiales originales sufren un conjunto de procesos físicos y químicos que son conocidos como meteorización. En la meteorización física la roca original se desintegra en fragmentos de menor tamaño, preparando el material para la acción química. La meteorización química, en cambio, es un proceso de descomposición, en el que cambia la naturaleza de la roca original, es decir, provoca una transformación de los minerales primarios en minerales secundarios [2].

Los Vertisols se pueden formar en sedimentos de textura fina que contengan arcillas de tipo 2:1, especialmente Montmorillonita; o por hidrólisis progresiva de la roca subyacente (roca original). El proceso principal que se efectúa en la formación de estos suelos es la mezcla constante de los horizontes superiores con los inferiores, debido a que cuando el suelo se seca y agrieta, parte del horizonte superficial cae en las grietas. En consecuencia cuando el suelo se moja y expande, se desarrollan grandes presiones que son liberadas por el movimiento de los materiales hacia arriba. La repetición anual de este ciclo conduce a la mezcla de los horizontes superiores hasta la profundidad de las grietas, que generalmente son de 1 m .

Además, se observa que los Vertisols, que son de color oscuro, poseen baja cantidad de materia orgánica, que, por lo general, no es mayor del 2% en los horizontes inferiores, y que puede llegar a ser de un 5% en la superficie [3]. En un intento por explicar este color oscuro, Singh (1956), ha sugerido que puede deberse a un complejo de materia orgánica y Montmorillonita que se forma en el ambiente mojado cuando estos suelos se inundan en el periodo húmedo del año. Además, Fitz Patrick, E.A (1987) sugiere que el color oscuro puede deberse a una combinación de propiedades, como la formación en condiciones anaeróbicas de minerales secundarios, de color oscuro, que contienen hierro y/o magnesio.

Por otro lado, de manera general se conoce que los suelos están constituidos por tres fracciones granulométricas clasificadas de acuerdo al tamaño de partícula de los minerales. Las fracciones más gruesas son: arena ($50\ \mu\text{m} < \phi < 2\ \text{mm}$) y limo ($2\ \mu\text{m} < \phi < 50\ \mu\text{m}$); y la más fina es la fracción arcillosa ($< 2\ \mu\text{m}$). Las fracciones más gruesas (limo y arena) funcionan como reservorio de los nutrientes esenciales para los vegetales y que por procesos de meteorización son conducidos a la fracción arcillosa, de manera tal que son puestos a disposición de las plantas [4]. Además, se sabe que la fracción arcillosa por su menor tamaño es considerada químicamente la más activa (Graham. 1989) y por esta razón la más importante de las fracciones granulométricas, a la cual se refiere este trabajo de investigación.

El presente trabajo ha sido desarrollado en nueve capítulos. El primero describe la ubicación de donde se han extraído las muestras, los procesos principales que se dan en la formación de los Vertisol en estudio y el comportamiento físico que poseen estos suelos para el uso agrónomo. En el segundo capítulo se estudian los minerales de arcilla, poniendo mayor énfasis en el estudio del origen y formación del

grupo de las Esmeclitas, grupo al que pertenece la Montmorillonita, dada la elevada presencia de éste mineral en los Vertisols estudiados.

En los cuatro capítulos siguientes se dan los fundamentos teóricos de las técnicas utilizadas en el presente trabajo. En el tercer capítulo se analiza el fenómeno de fluorescencia de rayos X, explicando la importancia de este fenómeno para la identificación y cuantificación de elementos químicos presentes en un material. En el siguiente capítulo se describen los conceptos básicos y las leyes que rigen la difracción de rayos X, haciéndose un análisis suficientemente profundo de la ley de Bragg. En el quinto capítulo se describe la teoría de la espectroscopia Mössbauer y se explica detalladamente el efecto Mössbauer. El sexto capítulo es reservado para las interacciones hiperfinas: interacción hiperfina eléctrica y la interacción hiperfina magnética.

En el séptimo capítulo se presenta la parte experimental, en donde se describe los procedimientos preliminares a los que han sido sometidas las muestras y las técnicas de preparación de muestras, y en el capítulo siguiente se discuten y analizan los resultados obtenidos por las tres técnicas utilizadas en el presente trabajo. Se presentan los espectros obtenidos por EM y FRX; y los difractogramas obtenidos por DRX, identificándose así las fases mineralógicas y elementos presentes en las muestras en estudio.

De acuerdo al análisis de los resultados hechos en el capítulo anterior, en el último capítulo se exponen las conclusiones y algunas recomendaciones sobre el presente trabajo, que se espera sean de utilidad para otros trabajos similares.

II. MINERALES DE ARCILLA

Los minerales de arcilla son aluminosilicatos que tienen estructura filosilicata, los cuales están constituidos por apilamiento de láminas a lo largo de una línea perpendicular a los planos 00 ℓ . Tales láminas están constituidas por dos unidades básicas estructurales llamadas hojas tetraedrales y hojas octaedrales.

La hoja tetraedral es un arreglo de tetraedros que contienen cuatro iones de oxígenos alrededor de un catión central, en donde los oxígenos basales son compartidos entre los tetraedros adyacentes y los oxígenos apicales apuntan en la dirección normal de la base. El catión central dominante de esta unidad es Si^{+4} . Sin embargo, frecuentemente es sustituido isomórficamente por Al^{+3} y ocasionalmente por Fe^{+3} , afectando el tamaño y la carga neta de esta hoja.

Por otro lado, la hoja octaedral consiste de un arreglo de octaedros que contienen seis iones de oxígenos y/o de hidroxilos (OH) alrededor de un catión central, que usualmente puede ser Al^{+3} , Mg^{+2} , Fe^{+2} , o Fe^{+3} . De igual forma que la hoja tetraedral, el tamaño y la carga neta de esta hoja dependen de la especie del catión dominante.

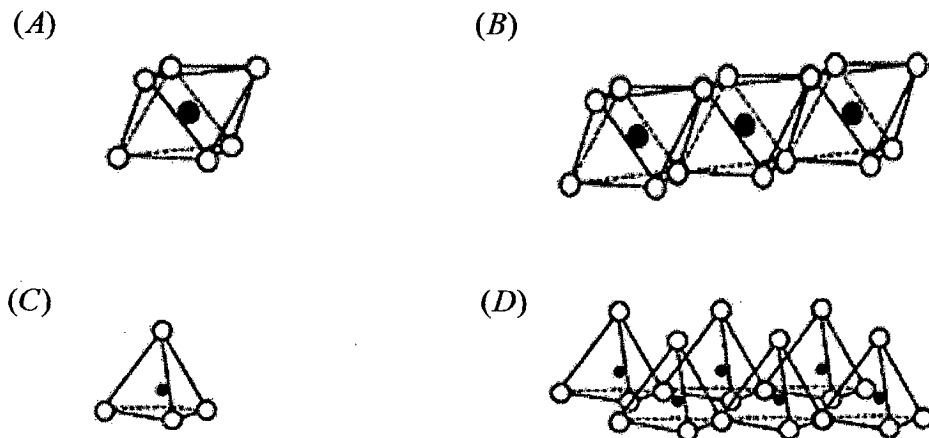


Figura. 2.1 Diagramas mostrando: (A) La estructura octaedral básica. (B) La hoja octaedral. (C) La estructura tetraedral básica. (D) La hoja tetraedral.

Si el catión dominante de la hoja octaedral es divalente, de tal manera que todos los sitios octaedrales son ocupados para lograr la neutralidad eléctrica, se forma una hoja octaédrica de tipo brucita $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ y se habla de minerales trioctaédricos; y

si el catión dominante es trivalente, de tal manera que sólo ocupa 2/3 de los sitios octaedrales disponibles para lograr la neutralidad eléctrica, se forma una lámina octaédrica de tipo gibsita $\text{Al}(\text{OH})_3$ y se habla de minerales dioctaédricos [5]. En la figura 2.1 se aprecian las estructuras básicas tetraedrales y octaedrales.

La inmensa variedad de los minerales de arcilla se debe, en parte, a las diferentes combinaciones de las hojas tetraedrales y octaedrales. Las hojas octaedrales y tetraedrales se encuentran fuertemente unidas por compartir mutuamente los iones de oxígeno apicales de la hoja tetraedral. Se conocen tres agrupaciones de las hojas básicas:

- El primer grupo está constituido por una hoja tetraedral adherida a una hoja octaedral, formando la lámina filosilicata 1:1. La fórmula unitaria de este tipo de lámina es $(\text{OC}_2, \text{OC}_3)\text{T}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, donde T representa el catión tetraedral y OC el catión octaedral. Si el mineral es dioctaedral se utiliza OC_2 ; y si el mineral es trioctaedral se utiliza OC_3 .
- El segundo grupo está constituido por dos hojas tetraedrales adheridas a una hoja octaedral central, formando la lámina filosilicata 2:1. La fórmula unitaria de este tipo de lámina es $(\text{OC}_2, \text{OC}_3)\text{T}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.
- El tercer y último grupo está constituido por la presencia de una hoja octaedral entre láminas 2:1 adyacentes, formando la lámina filosilicata 2:1:1. Sin embargo, en la mayoría de los casos este grupo es incluido dentro del grupo 2:1. En la figura 2.2 se muestra de manera esquemática la lámina filosilicata tipo 2:1.

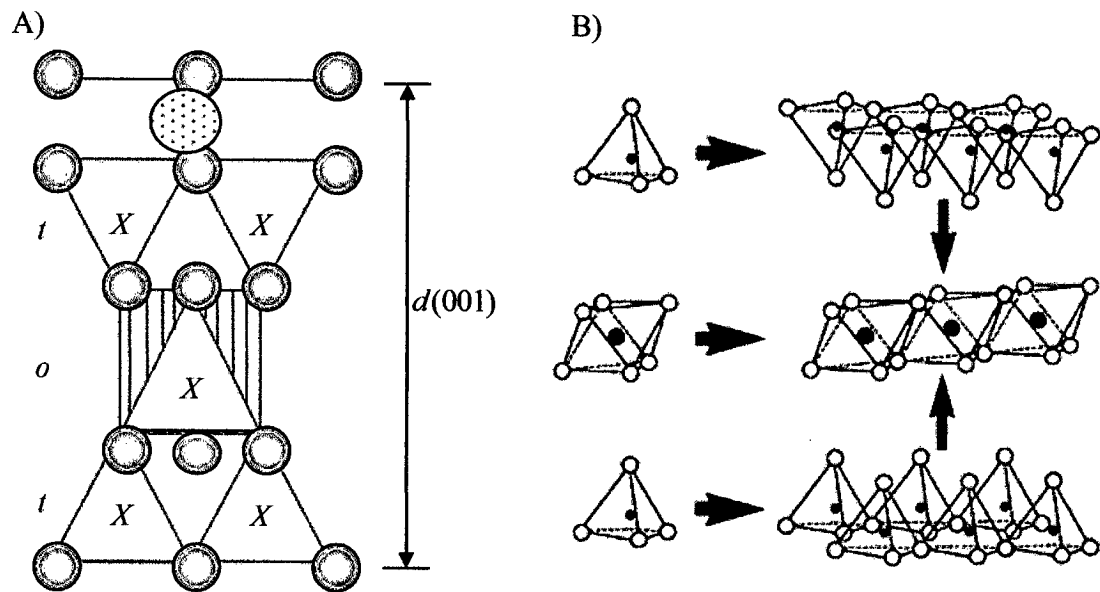


Figura. 2.2. A) Se muestra de manera esquemática la lámina filossilicada 2:1 con catión interlaminar. X , representa el sitio cationico. B) Ensamblaje de la unidad estructural, mediante láminas tipo 2:1.

La mayoría de los minerales arcillosos presentes en suelos en su estado natural no poseen neutralidad eléctrica a nivel de láminas, lo cual da lugar a que tengan carga superficial. Hay dos contribuciones a la carga superficial de los minerales de arcilla. Una contribución proviene de la sustitución isomórfica, ya sea en la hoja tetraedral u octaedral, de un catión de mayor valencia por uno de menor valencia; tal carga es conocida como carga de lámina [5].

La otra contribución de carga proviene de los enlaces rotos en los bordes de los minerales de arcilla, de tal manera que se requieren iones adicionales para mantener la composición química y la estructura del mineral de arcilla, dichos iones usualmente son OH^- y/o H^+ . Esta carga es conocida como carga variable porque depende de la concentración del pH del medio en el cual se encuentra inmerso el mineral [5]. La carga superficial es la suma de la carga de lámina y la carga variable.

La carga superficial es neutralizada por cationes en el espacio interlaminar que comúnmente son potasio, sodio o calcio. En consecuencia, la distribución de cationes interlaminares es probablemente controlada por la distribución de cargas en las láminas filossilicatas adyacentes, que dichos cationes están neutralizando.

Por tanto, la neutralidad eléctrica depende de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) que posee el mineral, que es una medida de la capacidad que posee el mineral de arcilla de adsorber cationes y es equivalente a la carga superficial de dicho

mineral. Cabe mencionar que los minerales de arcilla por su tamaño coloidal, y en consecuencia por su elevada área superficial, poseen una elevada CIC.

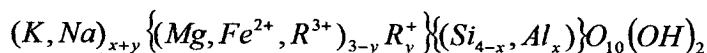
2.1. CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES DE ARCILLA

Los minerales de arcilla están clasificados de acuerdo a tres parámetros, tales como, el tipo de lámina filosilicata, la cantidad de carga de lámina o carga por fórmula unitaria y el tipo de hoja octaedral de los minerales. En la Tabla 2.1 se muestran los principales minerales de arcilla; en esta Tabla los minerales de arcilla que pertenecen al grupo 2:1:1 (clorita) están incluidos en el grupo 2:1.

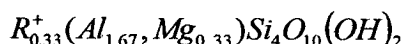
Tabla 2.1. Clasificación de los minerales de arcilla. Tr, Di están referidos a minerales trioctaedrales y dioctaedrales respectivamente. z es la cantidad de carga laminar por fórmula unitaria*.

Tipo de lámina	Grupo	Subgrupo	Especies individuales
1:1	Caolín-Serpentina ($z \approx 0$)	Serpentina (Tr)	Antigorita, Odinita, Berthierina.
		Caolín (Di)	Caolinita, Halloysita, Nacrita, Dickita.
2:1	Esmectita ($z \approx 0.2 - 0.6$)	Esmectitas (Tr) Esmectitas (Di)	Saponita, Hectorita. Montmorillonita, Beidellita, Nontronita.
	Illita ($0.6 < z < 0.9$)	Illitas (Di)	Illita, Glauconita.
	Mica ($z \approx 1.0$)	Micas (Tr) Micas (Di)	Biotita. Muscovita.
	Clorita (z variable)	Cloritas (Tr,Tr) Cloritas (Di,Di) Cloritas (Di,Tr) Cloritas (Tr,Di)	Clorita trioctaedral Clorita dioctaedral Sudoita. No hay ejemplos conocidos.

La cantidad de carga laminar por fórmula unitaria, z , posee unidades arbitrarias. Por ejemplo, la biotita ($z \approx 1.0$), en donde el Si es el ión predominante en la hoja tetraedral, mientras que los cationes Mg y Fe^{2+} son los que predominan en la hoja octaedral, tiene por fórmula unitaria ideal [6]:



De acuerdo a esta fórmula, si en la hoja tetraedral ocurre una sustitución de dos iones de Al por dos iones de Si, se produce una carga de -2 en esta hoja. Dicha carga es compensada por la sustitución de dos iones R^{3+} , que pueden ser Al o Fe^{3+} , por Mg ó Fe^{2+} en la hoja octaedral. Adicionalmente, en esta misma hoja puede ocurrir la sustitución de un ión R^+ , que puede ser Li^+ , por un ión divalente (Mg ó Fe^{2+}). En consecuencia, la carga laminar del mineral es -1, lo que significa que se necesita una cantidad de carga (z) de +1 para recuperar la neutralidad eléctrica. Esto se logra mediante la presencia de cationes univalentes en el espacio interlaminar, que comúnmente son K^+ ó Na^+ . Por otro lado, como se muestra en la Tabla 2.1 hay minerales que poseen $z < 1.0$, lo que es una consecuencia de que solo una fracción de los cationes tetraedrales u octaedrales es sustituida isomórficamente por otros cationes en dichos minerales. Por ejemplo, la fórmula unitaria ideal de la montmorillonita es [6]:



donde R representa el catión interlaminar. De esta fórmula se observa que sólo un porcentaje del Al es reemplazado por Mg en la hoja octaedral. De tal manera que se tiene una cantidad de carga (z) de +0.33. Por otro lado, se debe tener en cuenta que dentro de un determinado grupo existen poli-tipos de minerales individuales que constituyen dicho grupo. Tales poli-tipos son formados por rotaciones y/o traslaciones sistemáticas en la secuencia de apilamiento a lo largo del eje Z de una lámina con respecto a otra.

2.2. ESMECTITA

En el mundo existen alrededor de 2,35 millones km² de suelos arcillosos con elevado contenido de esmectita [7]. Las esmectitas más abundantes son aquellas asociadas a medios con contenido significativo de aluminio, tales como montmorillonita y beidellita; mientras que saponitas están asociadas a medios ricos en magnesio y las nontronitas (féricas) se les asocia a sedimentos marinos [7]. Es importante mencionar que las esmectitas ocurren únicamente en grano fino, es decir no forman cristales macroscópicos. En la Figura 2.3 se muestra la estructura ideal de la esmectita.

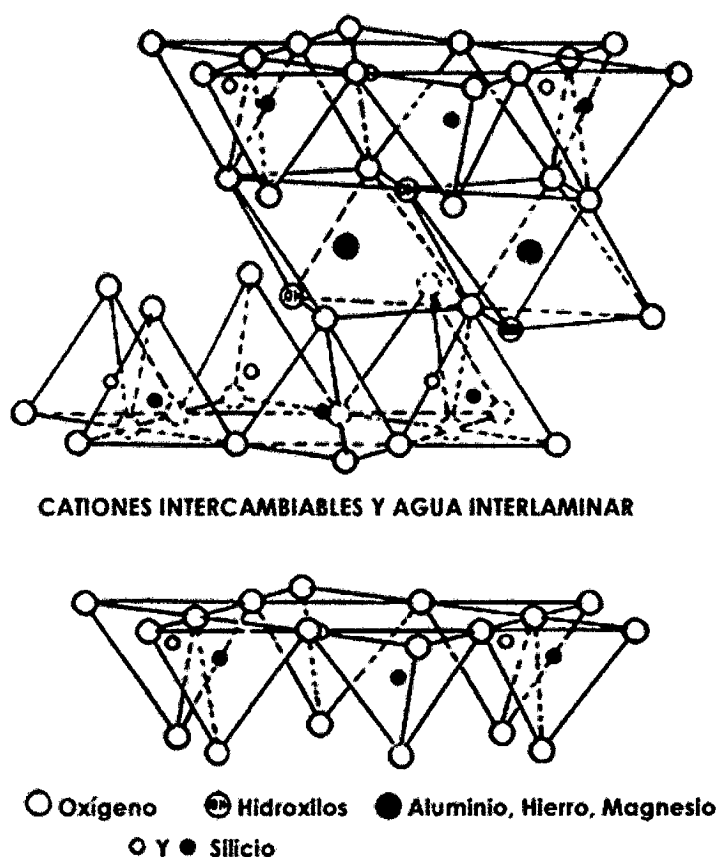


Figura. 2.3. Representación ideal de la unidad estructural de la Esmectita, basada en poliedros de coordinación.

Las esmectitas son los minerales de arcilla más interesantes, debido a que exhiben la característica de expandir y contraer su estructura manteniendo su integridad cristalográfica. Se ha observado que dichos minerales se expanden a medida que el agua, o algún compuesto orgánico polar, tal como etileno glicol,

ingresa al espacio interlaminar. De tal manera, que el catión interlaminar puede ser reemplazado por otro catión existente en la solución circundante a medida que se expande el mineral. En consecuencia, la C.I.C de las esmectitas es mayor con respecto a otros minerales de arcilla que no se expanden.

Existen diferencias entre los miembros individuales del grupo esmectita. Tales diferencias atienden cuestiones estructurales y de composición química. De esta manera, las esmectitas se clasifican tomando en cuenta su naturaleza dioctaedral y trioctaedral, el origen de la carga laminar (en la hoja octaedral o en la hoja tetraedral) y por último se considera el catión octaédrico dominante. Como se puede observar de la Tabla 2.1 las esmectitas trioctaedrales se dividen en hectoritas (la carga se origina en la hoja octaedral) y saponitas (la carga se origina principalmente en la hoja tetraedral). Además, las esmectitas dioctaedrales se dividen químicamente en la variedad ricas en hierro (nontronita) y las variedades aluminicas como son montmorillonita y beidellita, ambas se diferencian por el origen de la carga laminar. En la beidellita la carga proviene del Al^{3+} en los sitios tetraédricos, mientras que en la montmorillonita la carga proviene de los cationes divalentes, que comúnmente son Mg^{2+} o Fe^{2+} , en los sitios octaédricos [8].

Como ya se dijo el origen de la carga laminar en la montmorillonita se da, principalmente, por la sustitución isomórfica de un determinado porcentaje del catión Al^{3+} por Mg^{2+} o Fe^{2+} en la hoja octaedral. Sin embargo, también pueden ocurrir sustituciones isomórficas del Si^{4+} por Fe^{3+} en las hojas tetraedrales.

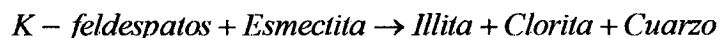
La carga laminar relativamente pequeña que presentan todas las esmectitas, comparada con la elevada carga laminar que poseen los minerales del grupo de las illitas y de las micas, puede ser la causa de que dichos minerales tengan la propiedad de expandir su estructura cristalográfica. Una primera sugerencia es que debido a esta pequeña carga laminar, no hay una gran atracción sobre los cationes interlaminares para mantener juntas las láminas adyacentes. Sin embargo, una contradicción a esta sugerencia es la observación de que el mineral pirofilita, sin tener carga laminar, no expande su estructura cristalográfica.

Otra sugerencia es que el espacio interlaminar de la montmorillonita; y en general de las esmectitas, se expande debido a que los cationes interlaminares son atraídos más por el agua que por la carga laminar de la montmorillonita. Esta sugerencia se apoya en la observación de que el comportamiento de expansión que

presentan las esmectitas es una función del tamaño y la carga del catión interlamilar presente [6].

Por otro lado, es común no encontrar a la esmectita como una fase discreta, sino como miembro de una interestratificación. Los minerales con los que la esmectita se encuentra en intercrecimiento pueden ser illita, clorita y caolinita. Dicho intercrecimiento es conocido como *sobrecrecimiento epitáxico*, en donde, las láminas son apiladas a lo largo de una línea perpendicular a los planos (00l). El apilamiento de las láminas puede ser aleatorio, parcialmente regular o regular.

A continuación se trata la interestratificación illita/esmectita, por ser la más común encontrada en suelos agrícolas. Hower y co-trabajadores en 1970, trabajando con sedimentos de la Costa del Golfo, defendieron la idea de que illita se forma a partir de la esmectita bajo condiciones diagenéticas de acuerdo a la reacción [6]:



En donde se debe notar que el potasio es necesario para la “illitización” de la esmectita. También se observó que si la interestratificación contenía menos del 50% de láminas de illita, las láminas de los dos minerales estaban aparentemente siempre apiladas en orden aleatorio. Además, si la interestratificación contenía entre 50 y 65% de láminas de illita se observaba un apilamiento muy cercano a R1; un ordenamiento R1 significa que las láminas de los dos componentes de la interestratificación están apiladas regularmente. Si las láminas de illita presentes en la interestratificación eran mayores al 75%, se observó un ordenamiento R3, i.e., habían al menos tres láminas de illita entre dos láminas de esmectita (ISIIISII); en consecuencia, las láminas de esmectita no se sucedían directamente una a otra en la secuencia de apilamiento. La profundidad también es una variable importante en la transición esmectita-illita; cuando Hower trabajó con los sedimentos de la Costa del Golfo observó que a medida que se incrementaba la profundidad, la “illitización” de la esmectita aumenta, es decir, se incrementaba el porcentaje de láminas de illita.

Otras variables influyentes en la transición esmectita-illita son el tiempo y la temperatura, las cuales están relacionadas de manera inversa. La temperatura, o dicho de otra manera, la energía calorífica, que sirve para estimular dicha transición, puede venir de tres fuentes: (1) de la variación de la energía geotérmica con la profundidad; (2) de fluidos hidrotermales; y (3) de la presencia de un cuerpo ígneo [6].

Estudios realizados por Hower en 1981 y por Srodon y Eberl en 1984, revelan que en muestras que provienen de rocas jóvenes, la “illitización” de la esmectita es menor en comparación a la “illitización” que se observa en muestras provenientes de rocas más viejas. También se observa que hay una relación directa entre la temperatura y el incremento de las láminas de Illita. Por otro lado, es importante mencionar que en el caso que exista un ordenamiento R1 y que el porcentaje de las láminas de cada una de las dos componentes de la inter-estratificación sea 50%, se observa un apilamiento regular perfecto. Este caso se observa cuando la esmectita se encuentra interestratificada con clorita (CSCSCSC), de tal manera que se forma otro mineral cuya distancia $d(001)$ es la suma de las distancias $d(001)$ de ambas componentes, formándose una macrocelda. Si la clorita presente en la interestratificación es dioctaedral, el nuevo mineral se llama tosudita (clorita dioctaedral/esmectita); y si la clorita presente es trioctaedral, el nuevo mineral se llama rectorita (clorita trioctaedral/esmectita).

2.3 SITIOS CIS Y TRANS EN LA MONTMORILLONITA

De manera general se sabe que en las hojas octaedrales de las esmectitas, 2/3 de los sitios de simetría octaedral tienen un arreglo CIS de iones de OH y 1/3 de los sitios tienen un arreglo TRANS de iones de OH. Además, en las esmectitas esencialmente dioctaedrales, como montmorillonita, sólo 2/3 de los sitios octaédricos se encuentran ocupados. De manera que surge la pregunta de cuál de estos sitios CIS o TRANS se encuentran ocupados.

El espectro Mössbauer ^{57}Fe de la montmorillonita generalmente muestra una resonancia considerablemente ancha de Fe^{3+} teniendo, en algunos espectros, una componente menor de Fe^{2+} . En 1977 Rozenson y Heller – Kallai ajustaron esta resonancia de Fe^{3+} con dos dobletes “superpuestos” de Fe^{3+} . Estos dos dobletes tenían aproximadamente los mismos valores para el corrimiento isomérico, pero el valor del desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) de uno de ellos era el doble del valor del desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) del otro. El doblete que presentaba menor valor de ΔE_Q comprendía aproximadamente 2/3 del área de resonancia experimental total y fue asignado a Fe^{3+} ocupando sitios octaedrales CIS. Similarmente, el doblete con mayor valor de ΔE_Q , que comprendía 1/3 del área de resonancia experimental total, fue

asignado a Fe^{3+} ocupando sitios octaedrales TRANS [9]. De estas observaciones Rozenson y Heller – Kallai concluyeron que el Fe^{3+} está distribuido entre los dos sitios CIS y del sitio TRANS por fórmula unitaria. Es importante mencionar que en su ajuste Rozenson y Heller – Kallai fijaron los anchos de líneas de los dobletes de Fe^{3+} en valores iguales [9]. En el mismo año Rozenson y Heller – Kallai obtuvieron resultados similares para la Esmectita dioctaedral rica en hierro (Nontronita).

Por otro lado, como resultado de estudios detallados de difracción de rayos X (método del polvo), difracción de electrones y modelamientos teóricos; Tsipursky y Drits (1984) mostraron que en la mayoría de las montmorillonitas que ellos estudiaron, uno de los dos tipos de sitios CIS estaba vacante; y que en algunas montmorillonitas los sitios TRANS estaban largamente ocupados [9].

2.4 ORIGEN Y FORMACIÓN DE LA ESMECTITA

La esmectita se puede formar por procesos de meteorización en suelos y sedimentos con elevado contenido de silicio y/o aluminio; dicha meteorización tiene lugar en climas cálidos-templados. En este tipo de clima, la meteorización da lugar a minerales de arcilla 2:1 con contenido dominante de minerales interestratificados irregularmente y Esmectita de baja-media cristalinidad. Dixon y Weed en 1989 postularon que la presencia de interestratificación testifica el carácter moderado e incompleto de los procesos de hidrólisis durante la meteorización [7]. Otra fuente importante de esmectita es la alteración de cenizas volcánicas o tobas volcánicas con contenido relativamente alto de sílice. La ceniza volcánica está referida a partículas pequeñas (diámetros menores de 2mm) que contienen vidrio volcánico que se expulsa de un volcán durante una erupción explosiva. Dichas cenizas expulsadas pueden dispersarse sobre centenares de km^2 formando mantos gigantes sobre los suelos y mares. Dependiendo del ambiente en los cuales las cenizas caen, estas pueden cambiar en diferentes minerales. Si el ambiente es medianamente alcalino, es decir, como en un ambiente marino, la ceniza usualmente se altera a esmectita, lo cual da lugar a la formación de los yacimientos bentoníticos. Debido a la gran actividad volcánica que se produjo a partir del periodo Cretácico, estos yacimientos se extienden a lo largo de todos los continentes a excepción de la Antártica [7].

Knight en 1898 fue quien sugirió por primera vez el término bentonita para un material arcilloso procedente de la formación “Benton Shale” (Wyoming, USA).

Actualmente, la definición más aceptada de bentonita expresa que es una arcilla compuesta principalmente por minerales que pertenecen al grupo esmectita, con independencia de su génesis y modo de aparición; esta definición fue dada por R.E. Grim (1978).

Por otro lado, según la Oficina Nacional de Evaluación de Recursos Naturales (ONERN) (1973), la colonización San Lorenzo se enmarca dentro de la zona de vida: bosque muy seco tropical, que está ubicada en el interior de la costa norte en la vertiente occidental de los Andes. Dicha zona presenta un clima semiárido con precipitaciones que pueden llegar a los 600 mm³ al año, concentrados en los meses de enero, febrero y marzo. La temperatura media es de 24°C y su altitud no supera los 250 m.s.n.m. Los sedimentos de naturaleza arcillosa que dan origen a los Vertisols de la Colonización San Lorenzo se extienden hasta la frontera con el Ecuador. Estos materiales son producto de la meteorización de las rocas volcánicas dacíticas, que son rocas con materiales compuestos de alto contenido de sílice en un porcentaje que varía entre 63 y 68% [7]. Estos sedimentos arcillosos han sido transportados desde las partes más altas de la cuenca, dando lugar a la formación de depósitos residuales o de intemperismo con elevado contenido de montmorillonita.

2.5 IMPORTANCIA DE LA ESMECTITA EN LOS SUELOS

Las esmectitas juegan un papel determinante en la *fertilidad de los suelos* ya que debido a su elevada capacidad de intercambio catiónico, C.I.C, son capaces de captar cationes procedentes de fertilizantes como K^+ o NH_4^+ , macronutrientes como Ca^{2+} y Mg^{2+} y micronutrientes como Cu^{2+} y Zn^{2+} . Poseen una capacidad de retención de agua óptima, también pueden retener materia orgánica de forma que los procesos de oxidación disminuyen. Además, actúa como un regulador del pH del medio gracias a su C.I.C. En medios alcalinos, en donde predomina la presencia de elementos alcalinos y alcalinos-térreos, tales elementos pueden ser fácilmente intercambiados por los cationes interlaminares de la esmectita. Así mismo, en medios ácidos la esmectita actúa consumiendo los protones (iones de hidrógeno) presentes en dicho medio, a medida que se va disolviendo [7]. De esta manera se puede controlar el pH del medio.

III. FLUORESCENCIA DE RAYOS X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es un proceso físico que se utiliza para identificar y cuantificar elementos químicos presentes en una muestra, mediante el uso de los rayos X característicos emitidos por cada elemento. Esta aplicación se basa en el hecho de que la energía de una transición electrónica es la misma para todos los átomos de la misma especie.

La FRX utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación electromagnética (rayos X y/o rayos gamma). La radiación incidente o primaria expulsa electrones de capas internas de un átomo. Los electrones de capas más externas de dicho átomo pasan a ocupar los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de radiación X secundaria. Dicha radiación X secundaria posee una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los niveles electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra al que pertenece dicho átomo.

De manera general se sabe que al producirse una vacancia en la capa K de un átomo, ésta puede ser ocupada mediante transiciones de electrones de la capa L ó M. Si la transición electrónica ocurre desde la capa L, da lugar a la línea K_{α} . Además, si la transición ocurre desde la capa M, se obtiene la línea K_{β} . Por otro lado, si en vez de expulsar un electrón de la capa K, se arranca un electrón de la capa L se genera una vacancia en esta capa. Dicha vacancia se llena por transiciones electrónicas desde las capas M ó N. Si la transición ocurre desde la capa M da lugar a la línea L_{α} y si ocurre desde la capa N da lugar a la línea L_{β} .

3.1 DESDOBLAMIENTO DE LAS LÍNEAS ESPECTRALES

Espectroscópicamente se ha observado que hay un desdoblamiento en las diferentes líneas espectrales emitidas por los átomos. Una de las causas principales de este desdoblamiento es la interacción espín-orbita de los electrones presentes en el átomo. La interacción del momento angular orbital total de un átomo (L) con el espín total de dicho átomo (S), acoplamiento LS, produce una perturbación en los niveles de energía del átomo, es decir se generan subniveles. El subnivel de menor energía esta

asociado al menor valor posible del momento angular total del átomo (m_J), si el número de electrones presentes en la capa es menor que la mitad de su capacidad máxima (multiplete normal de Landé), en este caso los subniveles van en orden creciente de J . En cambio, si el número de electrones presentes en la capa es mayor que la mitad de su capacidad máxima, el subnivel de menor energía en este caso es el de mayor m_J (multiplete invertido) [10].

Cabe precisar que los diferentes estados atómicos se representan por las letras mayúsculas S, P, D, F,... de acuerdo con el momento angular orbital de todos los electrones ($L = L_1 + L_2 + L_3 + \dots$) presentes en el átomo; provisto de un superíndice que nos da la multiplicidad $2S + 1$ del nivel y un subíndice que corresponde a $J = L + S$, donde S es la suma vectorial de los espines de todos los electrones presentes en el átomo. Para un átomo cuya configuración termina en np^2 , por el principio de exclusión de Pauli, solo son posibles tres multipletes: 3P , 1D y 1S . El estado correspondiente a $L = 1$, es un triplete con distintos valores de J , es decir el multiplete 3P es más bien 3P_0 , 3P_1 y 3P_2 , esto es debido a la interacción espín-orbita. En la figura 3.1 se ilustran los subniveles producidos por la interacción espín-orbita para la configuración np^2 .

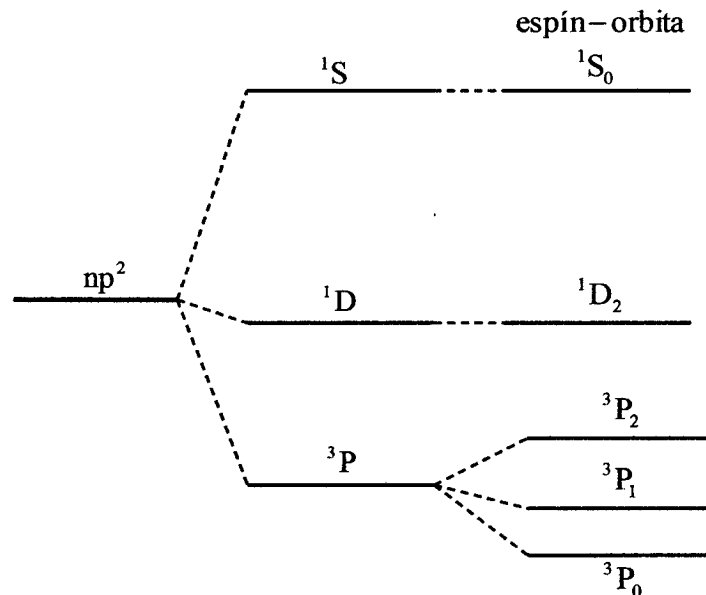


Figura. 3.1 Subniveles producidos por la interacción espín-orbita para una configuración np^2 .

En la figura 3.1 los estados 1D y 1S permanecen sencillos (no se desdoblan) debido a que corresponden a $L=2$, $S=0$ y $L=0$, $S=0$ respectivamente. A continuación se explica detalladamente el origen de los rayos X característicos

emitidos por los átomos. En particular se estudian los rayos X característicos emitidos por el átomo de Zinc (Zn; $Z = 30$), cuya configuración electrónica en su estado básico es $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, estado 1S_0 . En la figura 3.2 se muestra la distribución electrónica por capas de este átomo en su estado básico.

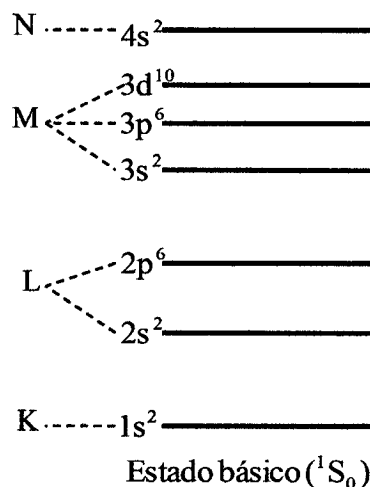


Figura. 3.2 Distribución electrónica del átomo de Zn en su estado básico. Se muestran las capas K, L, M y N.

En la figura 3.3 se tienen representados esquemáticamente, o sea sin escala, los niveles que resultan de ionizar este átomo. La menor energía de ionización es la requerida para extraer un electrón $4s$ dejando al átomo en la configuración $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s$, estado $^2S_{1/2}$ asociado a la capa N. Además, la máxima energía de ionización es la requerida para extraer un electrón $1s$, dejando al átomo en la configuración $1s 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, estado $^2S_{1/2}$, correspondiente a la capa K. Si la ionización tiene lugar por la extracción de un electrón $2s$, deja al ión en el estado $^2S_{1/2}$, designado por L_I (capa L) en la figura 3.3. Si la ionización se debe a un electrón $2p$, dejando al ión en la configuración $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$, son posibles dos estados que son $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$ siendo el estado de menor energía el de mayor J (doblete invertido), dando lugar a los niveles L_{II} y L_{III} (capa L). Si la ionización se debe a un electrón con $n=3$, las configuraciones que quedan son $1s^2 2s^2 2p^6 3s 3p^6 3d^{10} 4s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 3d^{10} 4s^2$ ó $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$, dando lugar a los niveles:

$3s, ^2S_{1/2}$

$3p^5, ^2P_{1/2}; 3p^5, ^2P_{3/2}$

$3d^9$, $^2D_{3/2}$; $3d^9$, $^2D_{5/2}$, siendo el estado de menor energía el de mayor J . Estos estados corresponden a M_I , M_{II} , M_{III} , M_{IV} y M_V respectivamente. Es claro que además de los niveles de ionización ilustrados en la figura 3.3, hay niveles de excitación de los electrones internos a estados no ocupados tales como $4p$, $5s$, etc., que no se han representado para no complicar más la figura.

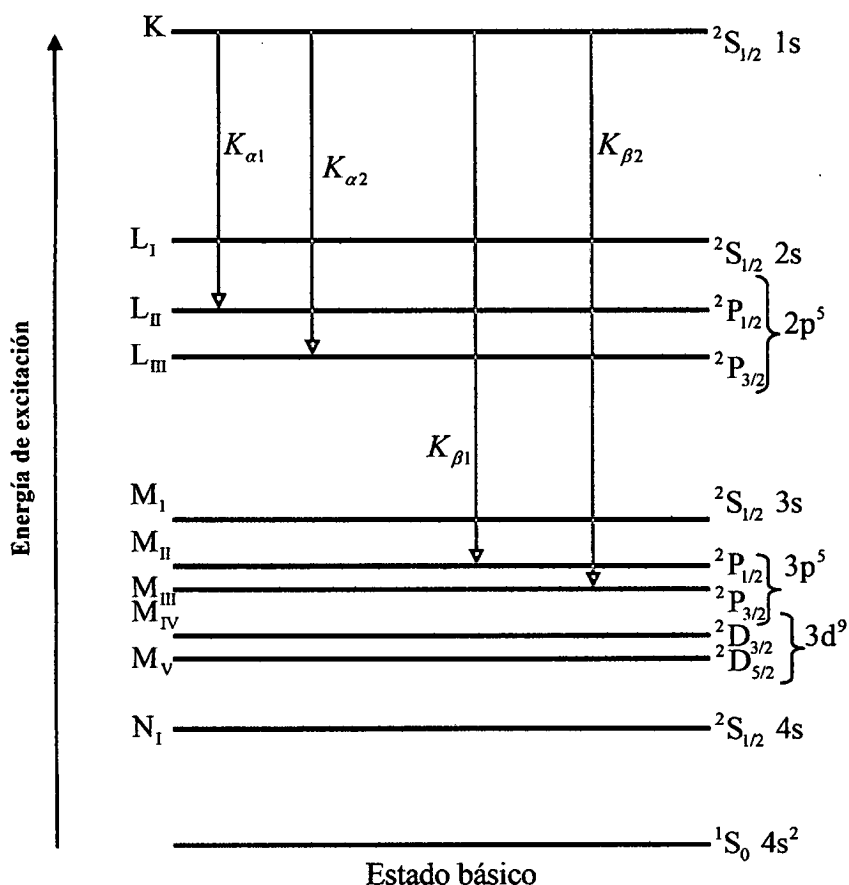


Figura. 3.3 Niveles de energía que resultan de ionizar el átomo de zinc. Se muestran los rayos X: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$.

Los rayos X característicos se deben a transiciones entre los distintos niveles de ionización; y por ser transiciones dipolares eléctricas estas transiciones están gobernadas por las siguientes reglas de selección [10]: $\Delta J = 0, \pm 1$, $\Delta M_j = 0, \pm 1$, $\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$. Notar que se usan mayúsculas para referirse a valores totales del átomo y no individuales de los electrones donde J es el número cuántico asociado al momento angular total del átomo ($\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$), M_j es el número cuántico asociado a la orientación del momento angular total y L es el número cuántico asociado al

momento angular L . Luego, las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ corresponden a las transiciones electrónicas $L_{II} \rightarrow K$ y $L_{III} \rightarrow K$, respectivamente (las reglas de selección prohíben la transición $L_I \rightarrow K$). Y las líneas $K_{\beta 1}$ y $K_{\beta 2}$ corresponden a las transiciones electrónicas $M_{II} \rightarrow K$ y $M_{III} \rightarrow K$, respectivamente (las reglas de selección prohíben las transiciones $M_I \rightarrow K$, $M_{IV} \rightarrow K$ y $M_V \rightarrow K$).

Por otro lado, experimentalmente se ha comprobado que cuando se produce una vacancia en una de las capas internas de un átomo, la emisión de radiación X característica, mediante la caída de un electrón de un nivel de energía superior a dicha vacancia, no es el único mecanismo para que el átomo llene la vacancia.

Existe otro mecanismo denominado *efecto Auger*, el cual fue descubierto por el físico francés Pierre Víctor en 1920. En este proceso la vacancia generada en la capa interna del átomo es llenada por un electrón de otra capa superior pero sin emisión de radiación electromagnética alguna, sino que la diferencia de energía es transferida a un electrón de una tercera capa de manera que sea expulsado del átomo. La energía cinética del electrón Auger emitido corresponde a la diferencia entre la energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa del cual el electrón Auger fue arrancado.

De manera que no todo el 100% de los procesos de liberación de energía se traducen en la emisión de rayos X característicos. Además, el proceso Auger ocurre con mayor probabilidad en elementos ligeros, comparativamente a los elementos pesados.

IV. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

El requisito esencial del fenómeno de difracción de ondas es que la distancia entre los centros dispersores de las ondas sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de las ondas que están siendo dispersadas. En este sentido los rayos X, según lo demostró Von Laue y su grupo en 1912, pueden ser difractados por átomos que conforman una red cristalina, ya que las dimensiones de la longitud de onda de los rayos X y los espacios interatómicos en los cristales son del mismo orden (10^{-8} cm). La dispersión de los rayos X por los átomos de un cristal es modificada por dos factores. El primero está referido a como los átomos están arreglados dentro de la red cristalina y el segundo se refiere a las vibraciones térmicas de los átomos del cristal. Dichas vibraciones térmicas aumentan a medida que la temperatura incrementa y tienden a disminuir la probabilidad de que los átomos dispersen coherentemente a los rayos X incidentes [6].

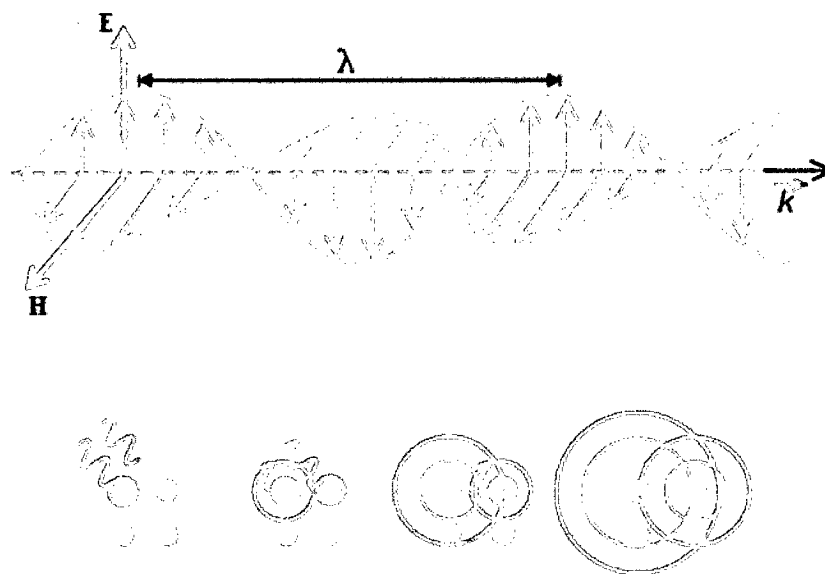


Figura. 4.1 (Arriba) Radiación X polarizada. Las oscilaciones de los campos eléctrico y magnético son perpendiculares entre sí y perpendiculares a la dirección de propagación. (Abajo) Dispersión esférica coherente de la radiación X.

Los rayos X pueden ser caracterizados mediante un rayo polarizado, con un campo eléctrico E oscilando en un plano perpendicular a la dirección de propagación y un campo magnético H oscilando perpendicularmente a la dirección de propagación y al plano del campo E (figura 4.1A). En el contexto de difracción de rayos X el campo magnético carece de importancia, ya que el campo eléctrico de un fotón que

incide sobre un cristal puede vibrar con la misma frecuencia con la que vibra un electrón dentro del cristal y por tanto es el estimulador de la dispersión. En la figura 4.1B se muestra la dispersión esférica coherente de los rayos X por átomos.

Debido a que los electrones son los responsables de dispersar la radiación incidente, la eficiencia de dispersión coherente (f) de un átomo aumenta con el número de electrones presentes en ese átomo. Dicha eficiencia (f) es menor que la eficiencia de dispersión de un solo electrón multiplicado por el número de electrones en el átomo. Esto se debe a que pueden existir interferencias destructivas entre ondas dispersadas por distintos electrones en diferentes partes del mismo átomo.

Por otro lado, para que se produzca un pico de difracción debe ocurrir *interferencia constructiva* entre los diferentes rayos dispersados por los átomos de un cristal. Se dice que dos o más ondas interfieren constructivamente si dichas ondas están en fase, e interfieren destructivamente si no están en fase.

En la figura 4.2 se muestran diferentes situaciones en las que ocurre interferencia constructiva y destructiva. En B se muestra la interferencia constructiva de dos ondas iguales a la que se muestra en A, es decir dichas ondas tienen igual amplitud y están en fase, resultando una onda cuya amplitud es el doble de la amplitud de las ondas individuales que se encuentran interfiriendo (interferencia constructiva máxima).

En C se muestra la interferencia destructiva parcial entre dos ondas desfasadas y de igual amplitud. Las amplitudes se suman pero no se cancelan totalmente, resultando una onda cuya amplitud es menor que el doble de la amplitud de las ondas individuales que están interfiriendo. En D se muestra la interferencia destructiva de dos ondas que tienen la misma amplitud y que están fuera de fase en exactamente π rad; de tal manera que dichas ondas se cancelan totalmente. En consecuencia, resulta una onda de amplitud cero (interferencia destructiva máxima).

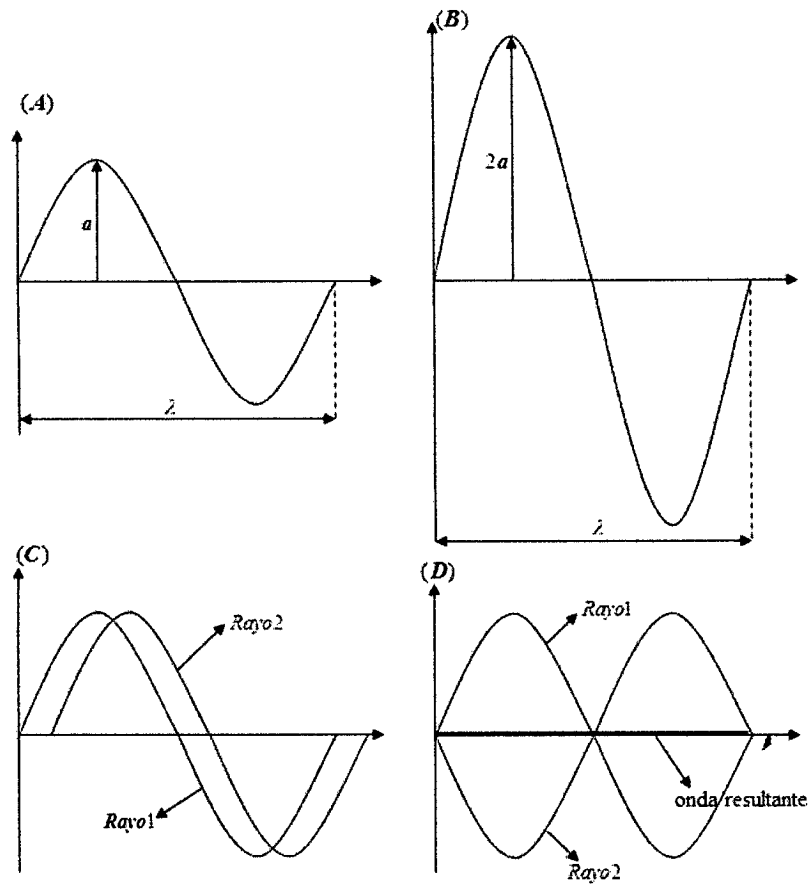


Figura. 4.2 Dibujo esquemático ilustrando la interacción de dos ondas resultando en interferencia (A) y (B) constructiva y (C) y (D) destructiva.

Es importante mencionar que cuando dos o más ondas interfieren constructivamente, se produce un pico de difracción. Sin embargo, un pico de difracción puede ser medido si dicho pico es producido por un número enorme de rayos interfiriendo constructivamente.

4.1. LA LEY DE BRAGG

La ley de Bragg expresa la condición para que dos o más rayos, dispersados por átomos de un cristal, interfieran constructivamente. Suponer que dos rayos, 1 – 1' y 2 – 2', monocromáticos y paralelos inciden sobre dos planos de red, como se indica en la figura 4.3.

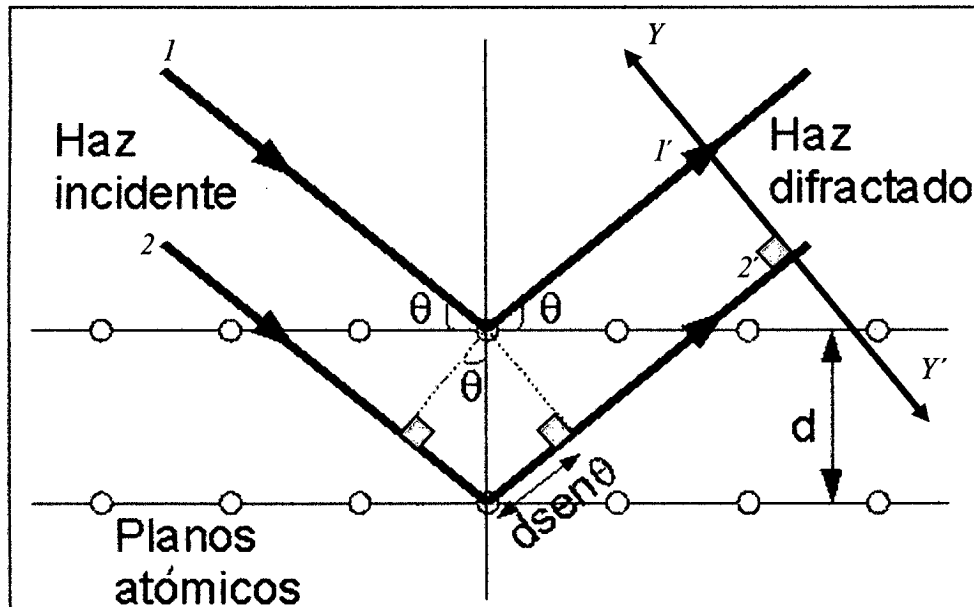


Figura. 4.3 Ilustración de la ley de Bragg mediante difracción desde dos planos de átomos.

La condición para que dichos rayos interfieran constructivamente viene dada por:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.1)$$

donde d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de Bragg o de incidencia, λ es la longitud de onda de la radiación X incidente y n es un número entero conocido como orden de difracción. La ecuación (4.1) indica que para que los rayos interfieran constructivamente; la diferencia de camino entre dichos rayos, dispersados en un cierto ángulo 2θ , debe ser igual a un número entero de longitudes de onda del rayo incidente.

Es importante mencionar que la eficiencia de dispersión coherente (F) de una celda unitaria es siempre menor que la suma de la eficiencia de dispersión coherente

(f) de los átomos individuales que conforman la celda unitaria, debido a que los rayos X dispersados por dichos átomos pueden estar parcialmente fuera de fase entre sí.

4.2. EL FACTOR DE ESTRUCTURA (F)

Debido a que la eficiencia de dispersión coherente (F) de una celda unitaria depende de las posiciones de los átomos dentro de dicha celda, F es conocido como *factor de estructura*. Así, el factor de estructura es una medida de la intensidad del rayo X que observamos. La expresión matemática de F resulta de combinar las fases y amplitudes de las ondas dispersadas por cada uno de los átomos que conforman la celda unitaria. En una sola dimensión, tal ecuación se expresa de la siguiente manera:

$$F(00l) = \sum_{j=1}^n f_j \cos \phi_j + i \sum_{j=1}^n f_j \sin \phi_j \quad (4.2)$$

donde $f_j = f_1, f_2, \dots, f_n$ y $\phi_j = \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ son las amplitudes y desfases de las ondas dispersadas por los átomos dentro de la red. Debido a que en la celda unitaria de muchos minerales de arcilla se presentan centros de simetría en la proyección a z ; y si el origen de nuestros cálculos se fija en dicho centro, el término de la sucesión de senos se hace igual a cero. Por otro lado, la diferencia de fase entre dos ondas, para el caso en que solo los planos ($00l$) contribuyen a la dispersión, puede ser expresada por [11]:

$$\phi = 2\pi(l) \left(\frac{z}{c} \right) = 2\pi(l)w \quad (4.3)$$

donde $w = (z/c)$, z es la posición de los planos ($00l$), l es el índice de Millar y c es la constante de red en la dirección z . De esta expresión se puede observar que la diferencia de fase entre ondas depende de la posición z en donde se encuentre los átomos dispersores, es decir, las diferencias de fases son medidas relativas a un átomo designado como referencia dentro de la celda unitaria. Además, debido a que cada especie de átomo tiene su propia eficiencia de dispersión (f); las diferencias de fase

van a depender del tipo de átomos que conforman la celda unitaria. En tres dimensiones la ecuación (4.3) se convierte en:

$$\phi = 2\pi(hu + kv + lw) \quad (4.4)$$

donde $u = (x/a)$, $v = (y/b)$, h , k y l son los índices de millar y a , b son las constantes de red en la dirección x e y respectivamente. Es importante mencionar que c depende del tipo de celda unitaria que posea un determinado mineral. Reemplazando la ecuación (4.3) en la ecuación (4.2) se obtiene:

$$F(00l) = \sum_n f_n \cos \phi_n = \sum_n p_n f_n \cos(2\pi z_n / c) \quad (4.5)$$

donde z_n es el desplazamiento del plano atómico, desde el centro de simetría medido a lo largo de una línea normal al plano $(00l)$ y p_n es el número de átomos de tipo p por plano atómico. La intensidad del pico de difracción, tomando como centro dispersor a la celda unitaria está dada por:

$$I(00l) \propto F(00l)^2$$

La intensidad de un rayo difractado desde una celda unitaria, para el caso en que el mineral no presenta centro de simetría, está dada por:

$$I(00l) \propto F(00l)^2 = \left[\sum_n P_n f_n \cos(2\pi z_n / c) \right]^2 + \left[\sum_n P_n f_n \sin(2\pi z_n / c) \right]^2 \quad (4.6)$$

4.3. ANOMALIAS EN LA DEDUCCIÓN DE LA LEY DE BRAGG

Para poder deducir la ley de Bragg se empezó desde una situación ideal, es decir, se hicieron algunas simplificaciones de la situación real. Debido a que aplicamos la ley de Bragg a patrones de difracción reales, necesitamos considerar como las circunstancias reales difieren de las idealizadas. Tales simplificaciones que se consideraron son:

➤ *Que los rayos son perfectamente monocromáticos y paralelos.* Experimentalmente la radiación incidente no es perfectamente paralela y menos aún monocromática, estas dos desviaciones contribuyen en algo al ancho del pico. Se puede observar un ensanchamiento mayor debido al desdoblamiento de la línea $K\alpha$, que es la línea que generalmente se usa en difracción de rayos X [11]. Además, cuando se trabaja con muestras que contengan más de un mineral, la presencia de varios minerales puede dar lugar a picos muy anchos, debido a que diferentes minerales, producen rayos X difractados, a ángulos muy cercanos, de tal manera que uno o más minerales contribuyen al ancho del pico.

➤ *Que el cristal está perfectamente ordenado.* En la naturaleza los minerales no presentan un ordenamiento perfecto en su estructura cristalina, especialmente los minerales de arcilla ya que por su tamaño pequeño ($<1000\text{\AA}$) contienen menor cantidad de planos atómicos. En cristales reales, una fila de átomos no se extiende uniformemente a través de todo el volumen del cristal. Sólo dentro de pequeños volúmenes las filas de átomos están ordenadas perfectamente. Estos pequeños volúmenes, conocidos como cristalitos, se unen entre sí con una relación angular que puede ser menor a un grado. Esto da lugar a que a ángulos cercanos a ángulos de Bragg, exista interferencia destructiva entre rayos difractados por dichos cristalitos, pero con suficiente intensidad para ser medida, causando líneas notablemente anchas. Por tanto, cuando se trabaja con muestras que poseen minerales de arcilla, se espera observar picos notablemente anchos.

4.4. FUNCIÓN DE INTERFERENCIA (Φ)

Hasta el momento el análisis de los picos de difracción se ha basado en su posición e intensidad; sin embargo, la forma y el ancho de dichos picos pueden ser importantes en la interpretación de difractogramas reales, sobre todo cuando se trabaja con muestras que contienen minerales de arcilla. Como se explicó en la sección anterior, cuando una muestra contiene minerales con tamaño de partícula pequeño y en consecuencia con menor cantidad de planos atómicos, tales como los minerales de arcilla, los picos de difracción causados por dichos minerales se ven ensanchados, ya que puede existir contribución extra a ángulos cercanos a ángulos de Bragg. Las características de la forma y el ancho de los picos de difracción que resultan de esta

contribución extra son estudiadas por la función de interferencia (Φ), la cual es una función continua de θ y viene dada por:

$$\Phi(\theta) = \frac{\text{Sen}^2((2\pi ND \text{Sen}\theta)/\lambda)}{\text{Sen}^2((2\pi D \text{Sen}\theta)/\lambda)} \quad (4.7)$$

donde N es el número de celdas unitarias apiladas a lo largo del eje z en un arreglo de dispersión coherente y $D = d(001)$, que viene a ser la separación entre las celdas unitarias. Para obtener un valor más real de la intensidad de los picos de difracción se debe multiplicar la función de interferencia (Φ) por el valor apropiado de $|F(hkl)|^2$ para cada incremento 2θ . Sin embargo, en tres dimensiones el factor de estructura F está en función de los índices de Miller hkl y no de θ . Por tanto, se debe encontrar una formulación, en donde F sea una función continua de θ . El procedimiento para encontrar dicha formulación se ve simplificado para el caso unidimensional. Para este fin hacemos uso de la ley de Bragg: $n\lambda = 2d \text{sen}\theta$, debido a que el análisis es unidimensional se puede reemplazar el orden n en la ley de Bragg por el índice de Miller l , de manera que se cumple:

$$l = 2d \text{sen}\theta / \lambda \quad (4.8)$$

donde $d = d(001)$, el cual es diferente que la dimensión c de la celda unitaria, si la simetría de dicha celda es monoclinica o triclínica. En cambio, si la simetría de la celda unitaria es cúbica, la $d(001)$ es igual a la dimensión c de la celda unitaria. Reemplazando la expresión (4.8) en la ecuación (4.5), que es la que expresa a F en una dimensión, y suponiendo que la celda unitaria posee una simetría cúbica, se obtiene:

$$G(\theta) = \sum_n p_n f_n \cos(4z_n \pi \text{Sen}\theta / \lambda) \quad (4.9)$$

ecuación que corresponde al factor de estructura (G) como una función continua de θ . Se debe aclarar que la representación F es reservada para el factor de estructura que depende sólo de los índices de Miller hkl . Luego, la distribución de la intensidad de la difracción en una dimensión que se produce dentro de una celda unitaria puede ser aproximada por:

$$I(00l) = I_0 \Phi(\theta) |G(\theta)|^2 \quad (4.10)$$

donde I_0 es la intensidad máxima.

V. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

La espectroscopia Mössbauer es una técnica de alta resolución en energía que se basa en el efecto Mössbauer. En este capítulo se describe, en primer término, los fenómenos de emisión y absorción de radiación gamma de núcleos aislados (en reposo y en movimiento), es decir núcleos que no forman parte de una red cristalina, para luego terminar estudiando en detalle el efecto Mössbauer.

5.1. EMISIÓN GAMMA DE NUCLEOS AISLADOS

Consideremos que un núcleo aislado inicialmente se encuentra en reposo y en un estado excitado de energía E_2 . Este al volver a su estado fundamental de energía E_1 , emite radiación gamma resonante con energía característica $h\nu$. Como se debe cumplir la conservación del momento lineal, el núcleo retrocede adquiriendo un momento lineal diferente de cero, el cual tiene la misma magnitud que el momento lineal de los fotones gamma emitidos pero dirección opuesta (figura. 5.1).

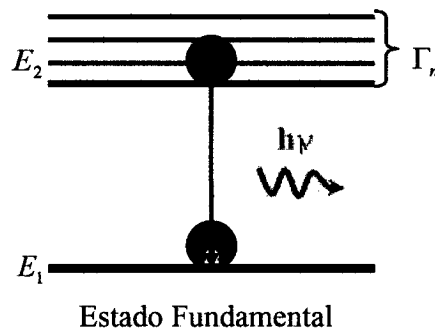


Figura. 5.1 Dibujo esquemático ilustrando la emisión de radiación gamma de un núcleo aislado.

En consecuencia, la energía de retroceso nuclear (E_R) está dada por la siguiente expresión:

$$E_R = \frac{p_n^2}{2m_f}$$

donde m_f es la masa del núcleo cuando éste se encuentra en el estado fundamental y p_n es el momento lineal del núcleo después de la emisión resonante. En el proceso de emisión el momento lineal debe conservarse. En consecuencia se obtiene:

$$\mathbf{p}_n = (-h\nu/c)\mathbf{u}$$

donde \mathbf{u} es el vector unitario en la dirección de la emisión del rayo gamma, $h\nu$ es la energía de los fotones gamma emitidos y c es la velocidad de la luz. Por tanto la energía de retroceso esta dada por:

$$E_R = \frac{(h\nu)^2}{2m_f c^2} \quad (5.1)$$

Por conservación de energía se obtiene:

$$h\nu = E_{21} - E_R \quad (5.2)$$

donde: $E_{21} = E_2 - E_1$ es la energía de transición.

De acuerdo al principio de incertidumbre de Heisenberg, existe una indeterminación en el valor de la energía (E_2) del estado excitado. En consecuencia la línea de emisión gamma presenta una distribución de energías que tiene la forma Lorentziana de Breit-Wigner [12] y un ancho de línea natural (Γ_n) que matemáticamente se expresa así [13]:

$$\Gamma_n = \frac{\hbar}{\tau} \quad (5.3)$$

donde τ es el tiempo de vida media del estado excitado. Dicha distribución de energía de los rayos gamma emitido se muestra en la figura 5.2 y está dada por:

$$F(E)dE = \frac{\left(\frac{2}{\Gamma_n} \right) dE}{\left[\left(\frac{E - (E_{21} - E_R)}{\Gamma_n/2} \right)^2 + 1 \right] \pi} \quad (5.4)$$

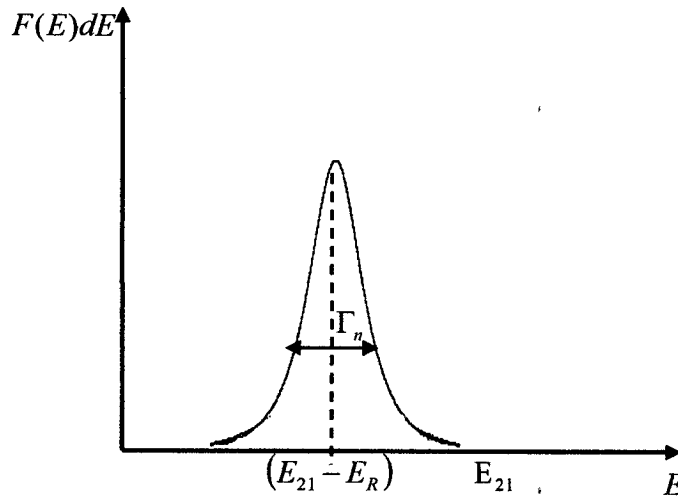


Figura. 5.2 Espectro de la línea de emisión de radiación gamma resonante de un núcleo aislado.

5.2. ABSORCIÓN GAMMA DE NUCLEOS AISLADOS

En esta sección se considera que el núcleo aislado se encuentra inicialmente en reposo y en su estado fundamental con energía E_1 , el cual, al absorber radiación gamma de energía $h\nu$, sufre una transición resonante a un estado excitado de energía E_2 . Al igual que en el caso anterior el núcleo adquiere momento lineal y energía cinética E_c . En este caso el momento lineal que adquiere el núcleo, además de tener la misma magnitud, también tiene la misma dirección del momento lineal que poseen los fotones gamma (figura. 5.3).

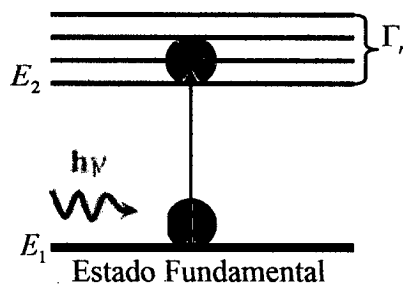


Figura. 5.3 Dibujo esquemático ilustrando la absorción de radiación gamma de un núcleo aislado.

La energía cinética que adquiere el núcleo después del proceso de absorción, al igual que en el caso anterior, viene dada por la ecuación (5.1), es decir:

$$E_c = \frac{(h\nu)^2}{2m_f c^2} \quad (5.5)$$

Por conservación de energía se obtiene:

$$h\nu = E_{21} + E_c \quad (5.6)$$

Como en el caso anterior, los fotones gamma absorbidos tienen una distribución de energía que tiene la forma Lorentziana de Breit-Wigner. En la figura 5.4 se muestra esta línea de absorción, la cual es descrita por la siguiente ecuación:

$$F(E)dE = \frac{\left(\frac{2}{\Gamma_n}\right)dE}{\left[\left(\frac{E - (E_{21} + E_c)}{\Gamma_n/2}\right)^2 + 1\right]\pi} \quad (5.7)$$

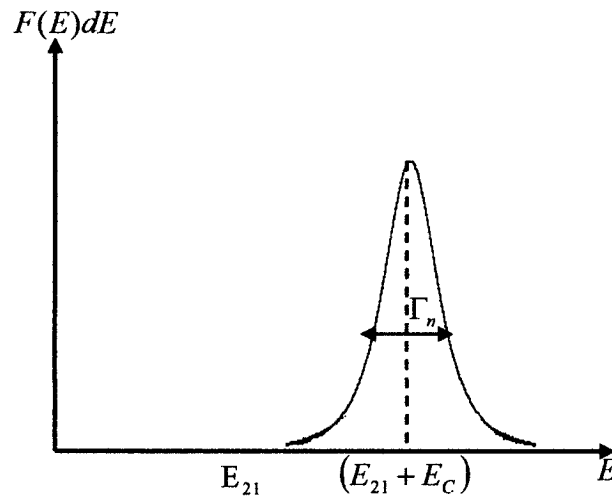


Figura. 5.4 Espectro de la línea de absorción de radiación gamma de un núcleo aislado.

5.3. EMISIÓN GAMMA DE NUCLEOS EN MOVIMIENTO

En esta sección se estudia, principalmente, el caso cuando el rayo gamma es emitido en la dirección del movimiento del núcleo emisor. Consideremos un núcleo aislado de masa m inicialmente en un estado excitado de energía E_2 y moviéndose con una velocidad V_n en la dirección en la cual el rayo gamma es emitido (figura 5.5).

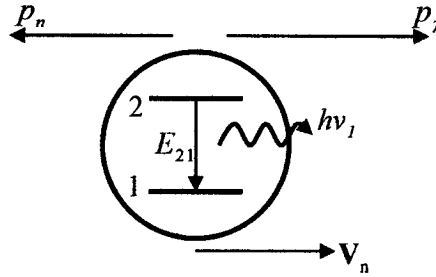


Figura. 5.5 Dibujo esquemático ilustrando la emisión de radiación gamma de un núcleo en movimiento.

Cuando el rayo gamma es emitido, el núcleo retrocede adquiriendo una nueva velocidad $V_n + v_r$, donde v_r es el cambio en su velocidad debido a la emisión del rayo gamma; este cambio es en dirección opuesta al momento lineal del rayo gamma. La conservación de momento lineal exige que:

$$m_e V_n = m_f (V_n + v_r) + p_\gamma \quad (5.8)$$

donde m_e y m_f son las masas del núcleo en el estado excitado y fundamental respectivamente y $p_\gamma = \frac{h\nu}{c} \mathbf{u}$ es el momento lineal del fotón gamma emitido, siendo $h\nu$ la energía del fotón gamma emitido y \mathbf{u} el vector unitario que define la dirección del fotón gamma emitido. Reemplazando esta última relación en (5.8) y despejando el momento lineal de retroceso del núcleo se obtiene:

$$m_f v_r = V_n (m_e - m_f) - \frac{h\nu}{c} \mathbf{u} \quad (5.9)$$

Además, se sabe que la energía de excitación del núcleo (E_{21}) está dada por:

$$E_{21} = (m_e - m_f)c^2 \quad (5.10)$$

Reemplazando la ecuación (5.10) en (5.9) se obtiene:

$$m_f \mathbf{v}_r = \frac{\mathbf{V}_n E_{21}}{c^2} - \frac{h\nu}{c} \mathbf{u} \quad (5.11)$$

Por otro lado, la energía de retroceso del núcleo viene dada por:

$$E_{R1} = (m_f |\mathbf{v}_r|)^2 / 2m_f \quad (5.12)$$

Reemplazando la ecuación (5.12) en (5.11) se obtiene que la energía de retroceso viene dada por:

$$E_{R1} = \frac{1}{2m_f c^2} \left[\frac{|\mathbf{V}_n|^2 E_{21}^2}{c^2} - \frac{2(h\nu)(E_{21})\mathbf{u} \cdot \mathbf{V}_n}{c} + (h\nu)^2 \right] \quad (5.13)$$

Debido a que $h\nu$ es del mismo orden de magnitud de E_{21} , el primer término de la derecha de la ecuación (5.13) es despreciable en comparación a los otros términos presentes en esa ecuación. De manera que la ecuación (5.13) toma la siguiente forma:

$$E_{R1} = \frac{1}{2m_f c^2} \left[(h\nu)^2 - \frac{2(h\nu)(E_{21})\mathbf{u} \cdot \mathbf{V}_n}{c} \right] \quad (5.14)$$

El signo $\mathbf{u} \cdot \mathbf{V}_n$ depende de la dirección en que se emite el rayo gamma respecto a la velocidad inicial del núcleo emisor. Si el rayo gamma es emitido en la misma dirección que \mathbf{V}_n , que es el caso que se está estudiando, el signo de $\mathbf{u} \cdot \mathbf{V}_n$ es positivo, de manera que la ecuación (5.14) puede escribirse así:

$$E_{R1} = \frac{1}{2m_f c^2} \left[(h\nu)^2 - \frac{2(h\nu)(E_{21})|\mathbf{V}_n|}{c} \right] \quad (5.14 a)$$

En la ecuación (5.14 a) se observa que la energía de retroceso disminuye, respecto de la energía de retroceso dada por la ecuación (5.1), en un factor igual a $\frac{2(h\nu)(E_{21})|\mathbf{V}_n|}{c}$. Por otro lado, mediante conservación de energía se obtiene:

$$m_e c^2 + E_{K0} = m_f c^2 + E_{Kf} + h\nu \quad (5.15 a)$$

donde $m_e c^2$ y $m_f c^2$ son las energías del átomo emisor cuando su núcleo se encuentra en el estado excitado y fundamental respectivamente, E_{K0} y E_{Kf} son las energías cinéticas antes y después de la emisión respectivamente, las cuales vienen dadas por:

$$E_{K0} = \frac{1}{2} m_e (|\mathbf{V}_n|)^2 \quad (5.15 b)$$

$$E_{Kf} = \frac{1}{2} m_f (|\mathbf{V}_n + \mathbf{v}_r|)^2 \quad (5.15 c)$$

Reemplazando las ecuaciones (5.15 b) y (5.15 c) en (5.15 a) y despejando la energía del fotón gamma se obtiene:

$$h\nu = m_e c^2 - m_f c^2 + \frac{1}{2} (|\mathbf{V}_n|)^2 (m_e - m_f) - m_f \mathbf{V}_n \bullet \mathbf{v}_r - \frac{1}{2} m_f (|\mathbf{v}_r|)^2 \quad (5.16)$$

Reemplazando la ecuación (5.10) en (5.16) se obtiene:

$$h\nu = E_{21} + \frac{1}{2} (|\mathbf{V}_n|)^2 \frac{E_{21}}{c^2} - m_f \mathbf{V}_n \bullet \mathbf{v}_r - \frac{1}{2} m_f v_r^2 \quad (5.17)$$

El cuarto término de la derecha de la ecuación (5.17) es la energía de retroceso dada por (5.14) [12]. Reemplazando la ecuación (5.11) en (5.17) se obtiene para la energía del fotón gamma emitido:

$$h\nu = (E_{21} - E_{R1}) - \frac{1}{2} \left(|\mathbf{V}_n| \right)^2 \frac{E_{21}}{c^2} + \frac{h\nu}{c} \mathbf{V}_n \cdot \mathbf{u} \quad (5.18)$$

Debido a que $h\nu$ es del mismo orden de magnitud de E_{21} , el segundo término de la derecha de la ecuación (5.18) es despreciable en comparación al cuarto término presente en esa ecuación. Por tanto la ecuación (5.18) puede ser escrita de la siguiente manera:

$$h\nu = (E_{21} - E_{R1}) + \frac{h\nu}{c} \mathbf{V}_n \cdot \mathbf{u} \quad (5.19)$$

Reemplazando la siguiente aproximación: $h\nu \approx (E_{21} - E_{R1})$ en el lado derecho de (5.19), dicha ecuación toma la forma siguiente:

$$h\nu = (E_{21} - E_{R1}) \left(1 + \frac{\mathbf{V}_n \cdot \mathbf{u}}{c} \right) \quad (5.20)$$

La ecuación (5.20) también puede ser escrita de la siguiente manera:

$$h\nu = (E_{21} - E_{R1}) + (E_{21} - E_{R1}) \left(\frac{\mathbf{V}_n \cdot \mathbf{u}}{c} \right) \quad (5.20 \text{ a})$$

El segundo término de la derecha de la ecuación (5.20 a) viene a ser la energía Doppler (E_D) [14]. Para el caso en que el rayo gamma es emitido paralelamente a la velocidad inicial del núcleo, que es el caso que se está estudiando, la ecuación (5.20 a) adopta la siguiente forma:

$$h\nu = (E_{21} - E_{R1}) + (E_{21} - E_{R1}) \left(\frac{|\mathbf{V}_n|}{c} \right) \quad (5.20 \text{ b})$$

Como resultado de la pérdida de energía por retroceso, la distribución en energía de los rayos gamma emitidos ($h\nu$) es desplazada de la energía de excitación (E_{21}) por $-E_{R1}$ y ensanchada por E_D , y satisface una distribución gaussiana de

ancho $2\bar{E}_D$. Esta distribución, que está ilustrada esquemáticamente en la figura 5.6, es descrita por la siguiente ecuación [13]:

$$F_D(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} \exp\left\{-\frac{(E - E'_0)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (5.21)$$

donde $\sigma^2 = \Gamma_D^2 / (8 \ln 2)$; siendo Γ_D es el ensanchamiento Doppler, c la velocidad de la luz y $E'_0 = E_{21} - E_{R1}$. El ensanchamiento Doppler (Γ_D) que se observa en esta distribución está asociado a la velocidad de los átomos emisores según la siguiente ecuación [12]:

$$\Gamma_D = 2h|\Delta v| = 2h \frac{V_n}{c} \sqrt{\ln 2} \quad (5.22)$$

donde $V_n = (2kT/m)^{1/2}$ es la velocidad más probable de los átomos emisores

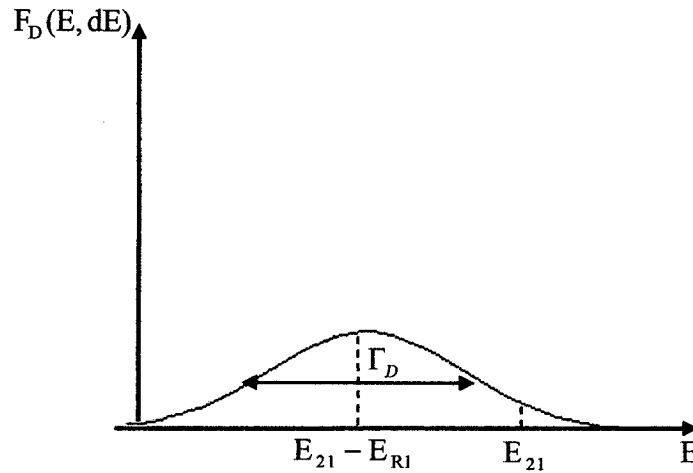


Figura. 5.6 Espectro de la línea de emisión de radiación gamma de un núcleo aislado y en movimiento.

Para el caso de absorción; la distribución de energía de los fotones gamma absorbidos tiene la forma gaussiana y también está dada por la ecuación (5.21), con la diferencia de que dicha distribución está centrada en $E'_0 = E_{21} + E_{R1}$. Además, Cuando los núcleos emisores y/o absorbedores son ^{57}Fe , se demuestra que $\Gamma_D \approx 10^6 \Gamma_n$, para una temperatura de 293 °K.

5.4. EL EFECTO MÖSSBAUER

Se trata de un fenómeno de emisión y absorción resonante de radiación gamma nuclear sin pérdida de energía por retroceso. Fue observado por primera vez en 1957 por Rudolf Mössbauer cuando investigaba la absorción de radiación gamma por núcleos de iridio en una red cristalina. Para núcleos que están dentro de un sólido es necesario tomar en cuenta la interacción entre los átomos de la red. En consecuencia, la energía de retroceso de cada núcleo después de un proceso de emisión o absorción resonante puede ser transferida a los átomos dentro de la red. Esta energía es disipada alterando el estado de vibración de la red, o en otras palabras, por la propagación de fonones a través del cristal. Mössbauer descubrió que existe una probabilidad de que la emisión o absorción gamma resonante ocurra sin perturbar el estado de vibración de los átomos dentro del sólido.

5.4.1. EMISIÓN RESONANTE SIN RETROCESO

En este caso se considera que los núcleos emisores forman parte de la estructura cristalina de un sólido, como se aprecia en la figura 5.7.

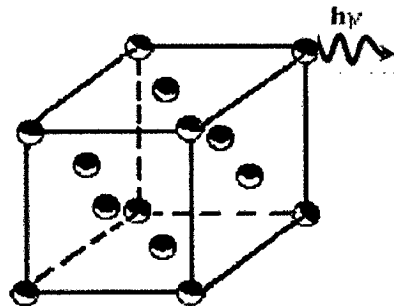


Figura. 5.7 Emisión de radiación gamma por un núcleo dentro de un sólido de celda unitaria fcc.

Debido a que el núcleo emisor está dentro de una red cristalina, empezaremos estudiando las características del proceso (unidimensional) de emisión de rayos gamma por un núcleo en la red. Para este fin, hacemos uso del modelo más simple para un sólido, como lo es el modelo de Einstein, que está representado en la figura 5.8. En esta figura se tiene un átomo de masa m ligado a una masa M , que representa toda la masa en la red cristalina y en consecuencia es mucho mayor que m ($M \approx 10^{23} m$). En este modelo la red está caracterizada por una sola frecuencia (ω).

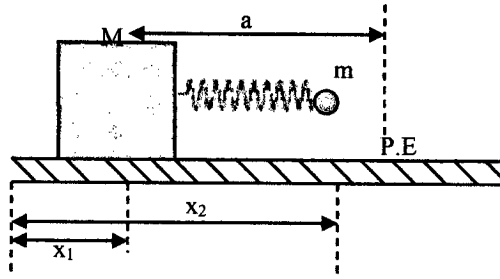


Figura. 5.8 Modelo de Einstein: Se muestra un átomo Mössbauer ligado a una red cristalina de masa M mediante un solo “resorte”, es decir, vibra con una sola frecuencia.

Consideremos que antes de la emisión el sistema consiste de dos masas m_e y M en reposo, estando el núcleo del átomo Mössbauer en el estado excitado E_2 , donde m_e es la masa del núcleo en el estado excitado. Este núcleo al volver a su estado fundamental emite un rayo gamma con frecuencia ν , de manera que después de la emisión el sistema consiste de dos masas M y m_f con velocidades $\mathbf{x}_1 = \mathbf{v}_1$, $\mathbf{x}_2 = \mathbf{v}_2$ respectivamente; y con el núcleo en el estado fundamental E_1 , donde m_f es la masa del núcleo en el estado fundamental.

Las ecuaciones para la conservación del momento lineal y de la energía están dadas por:

$$0 = M\mathbf{v}_1 + m_f\mathbf{v}_2 + \frac{h\nu}{c}\mathbf{u} \quad (5.23)$$

$$E_2 = E_1 + h\nu + \left(\frac{Mv_1^2}{2}\right) + \left(\frac{m_f v_2^2}{2}\right) + \left(\frac{k}{2}\right)(a - x_2 + x_1)^2 \quad (5.24)$$

donde $(k/2)(a - x_2 + x_1)^2$ representa la energía potencial elástica del resorte, siendo “ a ” la longitud natural de dicho resorte. Para poder hacer un análisis físico de las ecuaciones (5.23) y (5.24) es conveniente introducir las coordenadas relativas (\mathbf{x}) y del centro de masa (\mathbf{X}), las cuales vienen dadas por:

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_2 - \mathbf{x}_1 \quad (5.25 \text{ a})$$

$$\mathbf{X} = (M\mathbf{x}_1 + m\mathbf{x}_2)/(M + m) \quad (5.25 \text{ b})$$

Reemplazando las ecuaciones (5.25 a) y (5.25 b) en las expresiones (5.23) y (5.24) se obtiene:

$$0 = M_t \mathbf{V} + \frac{h\nu}{c}\mathbf{u} \quad (5.26 \text{ a})$$

$$E_{21} = h\nu + (M_t V^2 / 2) + (\mu / 2)v^2 + (k/2)(x - a)^2 \quad (5.26 \text{ b})$$

donde $E_{21} = E_2 - E_1$, $\mathbf{x} = \mathbf{v}$, $\mathbf{X} = \mathbf{V}$, $M_t = M + m$ y $\mu = Mm/(M + m)$ es la masa reducida. Introduciendo la ecuación (5.26 a) en (5.26 b) y despejando la energía del fotón gamma, se tiene:

$$h\nu = E_{21} - [(h\nu)^2 / 2M_t c^2] - E_{\text{int}} \quad (5.27)$$

donde $(h\nu)^2 / 2M_t c^2$ representa la energía transferida al sólido como un solo sistema y se ha definido la “energía interna” como:

$$E_{\text{int}} = (\mu / 2)v^2 + (k/2)(x - a)^2$$

que representa la energía del movimiento relativo del sistema ya que solo depende de las coordenadas relativas (x); viene a ser la energía promedio transferida a las vibraciones internas de la red. La ecuación (5.27) puede también ser escrita de la siguiente manera:

$$h\nu = E_{21} - E_{R2} \quad (5.28)$$

donde se observa que la energía de retroceso asociada al proceso de emisión resonante por núcleos formando parte de una red cristalina, puede estar constituida por dos partes [14]:

$$E_{R2} = [(h\nu)^2 / 2M_t c^2] + E_{\text{int}} \quad (5.29)$$

Sin embargo, debido a que M_t es bastante grande, comparada con la masa de un solo átomo, podemos tener $(h\nu)^2 / 2M_t c^2 \ll \Gamma_n$. En consecuencia, este término es despreciable ($E_{R2} \approx E_{\text{int}}$) y se tiene una buena aproximación para la energía del fotón gamma emitido:

$$h\nu \approx E_{21} - E_{\text{int}} \quad (5.30)$$

Adicionalmente, se sabe que la energía de vibración de los átomos que están dentro de un sólido está cuantizada; de manera que E_{int} puede ser transferida a la red

si su valor es muy cercano al valor que permita una transición cuántica. Es decir, el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociados a los fonones. En este contexto cabe la probabilidad de que una fracción (f_f) de los procesos de emisión (ó absorción) ocurran sin transferencia de energía a la red ($E_{int} = 0$). De manera que en estos procesos la energía del fotón gamma viene dada por:

$$h\nu \approx E_{21} \quad (5.31)$$

que expresa la condición para que ocurra resonancia máxima; es decir esta ecuación describe una transición entre dos estados nucleares en la cual toda la diferencia en energía disponible es entregada al fotón gamma (efecto Mössbauer). Es importante aclarar que cada vez que un rayo gamma es emitido por un núcleo dentro de una red cristalina, ocurra o no, un efecto Mössbauer, el momento de retroceso es transferido al cristal como un todo, en el sentido de que es tomado por el momento del centro de masa [15]. La diferencia entre la transición Mössbauer y no Mössbauer está, en que si la energía interna del cristal cambia o no.

La distribución de energía para los fotones gamma emitidos en procesos Mössbauer (procesos elásticos) tiene la forma Lorentziana de Breit-Wigner y está dada por:

$$F_M(E)dE = \frac{\left(\frac{2}{\Gamma_n}\right)dE}{\left[\left(\frac{E - E_{21}}{\Gamma_n/2}\right)^2 + 1\right]\pi} \quad (5.32)$$

Existen otros procesos en los que el estado de vibración de los átomos sí es perturbado después de la emisión resonante. La fracción de estos procesos está dada por $(1 - f_f)$. La distribución de energía de la radiación gamma emitida en dichos procesos está descrita por la ecuación (5.21). Por tanto, la distribución total está constituida por:

$$F(E) = f_f F_M(E; E_0^f) + (1 - f_f) F_D(E; |E_0^f - E_{R2}|) \quad (5.33)$$

donde $E_0^f = E_{21}$ es la energía de transición del núcleo Mössbauer. La gráfica de esta distribución total corresponde a dos distribuciones; una para los procesos Mössbauer que está centrada en E_0^f y otra para los procesos no Mössbauer que está centrada en $(E_0^f - E_{R2})$. En la figura 5.8 se muestran estas dos distribuciones y la distribución total.

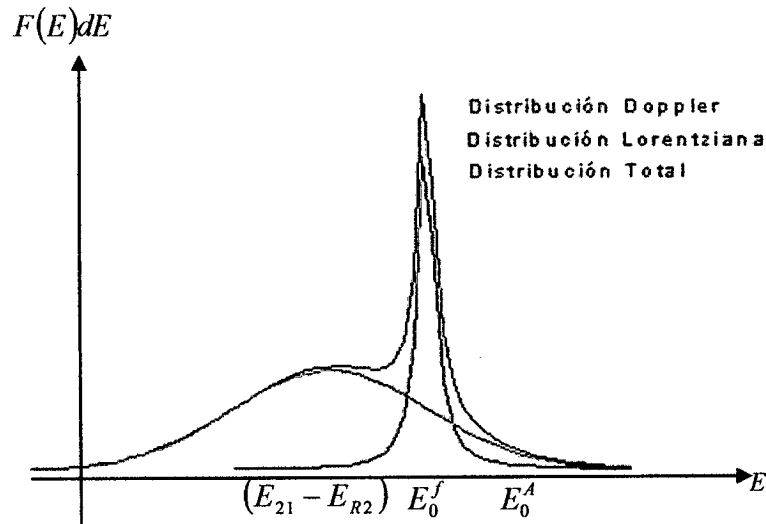


Figura. 5.8 Espectros de las líneas de emisión para procesos Mössbauer y para procesos no Mössbauer.

Para procesos de absorción, la distribución total también está compuesta por dos distribuciones, una para procesos de absorción resonante Mössbauer que está centrada en E_0^A y otra, para procesos no Mössbauer, centrada en $E_0^A + E_{R2}$, donde E_0^A es la energía de los fotones gamma que son absorbidos en procesos elásticos. En la figura 5.9 se muestran estas dos distribuciones y la distribución total.

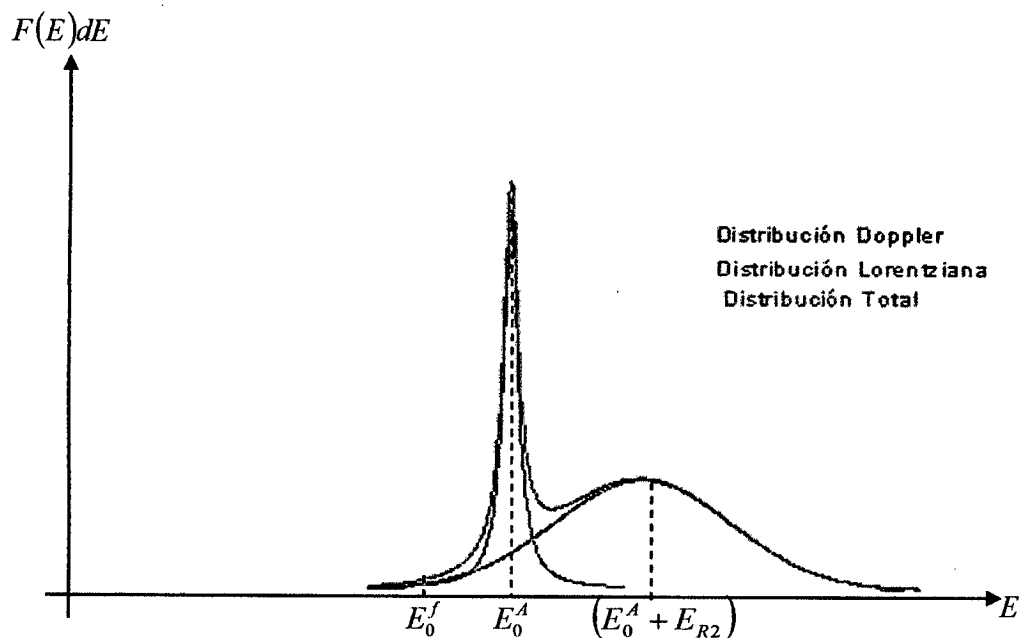


Figura. 5.9 Espectros de las líneas de absorción para procesos Mössbauer y para procesos no Mössbauer.

De las figuras 5.8 y 5.9 se puede afirmar lo siguiente:

- El núcleo emisor (fuente) puede emitir fotones gamma, cuyos valores de energía caen debajo de la distribución total mostrada en la Fig. 5.8.
- El núcleo absorbente (muestra) puede absorber fotones gamma, cuyos valores de energía caen debajo de la distribución total mostrada en la Fig. 5.9.
- Si el núcleo emisor es de la misma especie del núcleo absorbente, se espera que $E_0^f = E_0^A$ (resonancia máxima). Sin embargo, experimentalmente se observa que $E_0^f \neq E_0^A$; esto se debe a que los entornos químicos del núcleo emisor y del absorbente son distintos, de tal manera que los niveles atómicos se ven perturbados por las *interacciones hiperfinas* en que participan los núcleos.
- Si la fuente emite un fotón gamma con energía exactamente igual a E_0^f ; hay baja probabilidad de que el fotón gamma sea absorbido por la muestra.
- Para que ocurra absorción resonante con máxima probabilidad la fuente debe emitir un fotón gamma con energía exactamente igual a E_0^A ; pero como se observa en la figura 5.8 hay poca probabilidad de que esto ocurra.

- Entonces para aumentar la probabilidad de que ocurra emisión y absorción Mössbauer resonante se le aplica velocidad a la fuente, de tal manera que por efecto Doppler se cumpla la condición de resonancia.
- Los fotones gamma que inicialmente son emitidos resonantemente por la fuente con una energía igual a E_0^f , llegan a la muestra con una energía igual a E según:

$$E = E_0^f \left(1 + \frac{V}{c} \right) \quad (5.34)$$

donde V es la velocidad aplicada a la fuente, que es del orden de mm/s. La probabilidad de absorción resonante Mössbauer máxima ocurre cuando $E = E_0^A$. Entonces para cada condición de resonancia hay un valor de velocidad asociado.

5.4.2. FACTOR MÖSSBAUER (f)

La fracción Mössbauer f es una medida de la probabilidad de que los procesos de emisión o absorción de radiación gamma ocurran sin la excitación fonónica del sólido, en otras palabras, determina la probabilidad de que el efecto Mössbauer ocurra. El parámetro responsable de la vibración típica de los átomos dentro de un sólido es la temperatura, ya que a medida que la temperatura incrementa, la vibración de los átomos aumenta. El factor Mössbauer viene definido por el elemento de matriz [16]:

$$f = \left\langle i \left| e^{i\vec{K} \cdot \vec{x}} \right| i \right\rangle^2 \quad (5.35)$$

donde $|i\rangle$ representa el estado de vibración inicial del sólido, el cual no cambia en un proceso Mössbauer, \vec{K} es el vector de onda del fotón gamma; y \vec{x} es la coordenada del centro de masa del átomo Mössbauer. En el modelo del oscilador clásico electromagnético su expresión viene dada por [17]:

$$f = \exp(-\langle x^2 \rangle / \lambda^2) \quad (5.36)$$

donde $\lambda = \lambda / 2\pi$ siendo λ la longitud de onda de la radiación gamma, $\langle x^2 \rangle$ es el valor cuadrático medio de la amplitud de la vibración del átomo en la dirección del fotón gamma emitido. De la forma del exponente de la ecuación (5.36) se observa que el factor Mössbauer se incrementa para un desplazamiento cuadrático medio $\langle x^2 \rangle$ pequeño y para un valor pequeño de la energía del rayo gamma. Por esta última razón, es que el efecto Mössbauer está asociado a radiación gamma de baja energía. La máxima energía para la cual se conocen procesos Mössbauer es 187 keV en ^{190}Os .

La forma precisa de $\langle x^2 \rangle$ depende principalmente de las propiedades de vibración de la red en la cual está inmerso el átomo Mössbauer. En cualquier sólido “real” estas propiedades son complejas, sin embargo, es instructivo considerar el valor de $\langle x^2 \rangle$ predicho por el modelo de Einstein o por el modelo de Debye. En la teoría de Einstein se considera el sólido compuesto de N átomos vibrando en torno a su punto de equilibrio en la red como $3N$ osciladores armónicos oscilando a la misma frecuencia. Por su lado, en el modelo de Debye los átomos vibran en torno a su posición de equilibrio, al igual que en la teoría de Einstein, como osciladores armónicos. Pero con la diferencia de que en este modelo, el movimiento conjunto de los átomos genera modos normales de vibración; cada modo normal dentro de la red tiene su propia frecuencia y modalidad de vibración. De manera que hay una distribución de frecuencias vibracionales que se puede aproximar como continua y que viene dada por $\rho(\omega)d\omega = (9N\omega^2 / \omega_{\max}^3)d\omega$, donde $\rho(\omega)d\omega$ representa el número de modos cuyas frecuencias están entre ω y $\omega + d\omega$, ω_{\max} es la frecuencia de corte. Para este modelo el valor de $\langle x^2 \rangle$ viene dado por [17]:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3\hbar^2}{Mk\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u}{e^u - 1} du \right\} \quad (5.37)$$

donde $u = \hbar\omega / kT$, k es la constante de Boltzmann, M es la masa del átomo Mössbauer y θ_D es la temperatura de Debye, que es aquella temperatura asociada a la frecuencia de corte ω_{\max} , tal que $\hbar\omega_{\max} = k\theta_D$. Reemplazando la ecuación (5.37) en (5.36); se obtiene:

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u}{e^u - 1} dx \right\} \right] \quad (5.38)$$

Es importante analizar el comportamiento de la ecuación (5.38) para los casos de temperatura alta y baja respecto de la temperatura de Debye [17]:

$$f = \exp \left[-\frac{E_R}{k\theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2} \right) \right], \quad \text{si } T \ll \theta_D \quad (5.39)$$

$$f = \exp \left(-\frac{6E_R}{k\theta_D} \frac{T}{\theta_D} \right), \quad \text{si } T \gg \theta_D \quad (5.40)$$

De las ecuaciones (5.38), (5.39) y (5.40) se puede afirmar que:

- La fracción Mössbauer aumenta cuando la temperatura T disminuye; lo cual expresa que a mayor vibración térmica de los átomos, menor probabilidad hay de que ocurra absorción resonante Mössbauer.
- El efecto Mössbauer está limitado para energías de emisión o absorción de radiación gamma relativamente bajas, ya que el factor f disminuye rápidamente con la energía asociada a la transición Mössbauer. Esto limita el uso de isótopos Mössbauer.
- f aumenta si θ_D aumenta para cierta temperatura T , i.e., f incrementará su valor cuando la interacción entre los átomos de la red es mayor, es decir, si la red es más rígida.

Cabe señalar que aunque la fracción Mössbauer f se incrementa cuando la temperatura T disminuye, hay un valor límite para f en el cero absoluto, en el cual f aún es menor que la unidad. Por ejemplo, de la ecuación (5.38) cuando $T = 0$ se obtiene:

$$f = \exp\left(\frac{-6E_R}{k\theta_D}\right), \quad \text{Si } T = 0$$

el cual sigue dependiendo de E_R y θ_D .

5.4.3 FUENTE DE RAYOS GAMMA

Para producir el fenómeno de absorción resonante sin retroceso por los átomos presentes en las muestras, la fuente debe consistir de átomos de la misma especie isotópica que los átomos que se desea observar pero con sus núcleos en estado excitado, los cuales al emitir su energía de excitación por emisión gamma sin retroceso, emitan rayos gamma en resonancia con los átomos de la muestra. En el presente trabajo se empleó como fuente el isótopo radioactivo de Co-57, el cual está dentro de una matriz de rhodio y cuyos núcleos decaen por captura electrónica para convertirse en núcleos de Fe-57 en estado excitado; el 90% de ellos termina en el estado excitado que emite los rayos gamma deseados (14.4 keV). De este 90 % aproximadamente sólo el 11% de los núcleos emite radiación gamma de 14.4 keV; mientras que el 89% se desexcita por conversión interna emitiendo electrones Auger y rayos X característicos del hierro [18]. En la figura 5.10 se muestra el proceso de decaimiento que sufre el Co-57. Adicionalmente, producto de las diferentes emisiones que se dan en los procesos de decaimiento, los átomos de la matriz de rhodio son excitados y/o ionizados, de tal manera que emiten rayos X K_α y K_β al desexcitarse. Es importante mencionar que a medida que la fuente decae el número de átomos de ^{57}Co disminuye y se necesita de mayores tiempos para acumular los espectros.

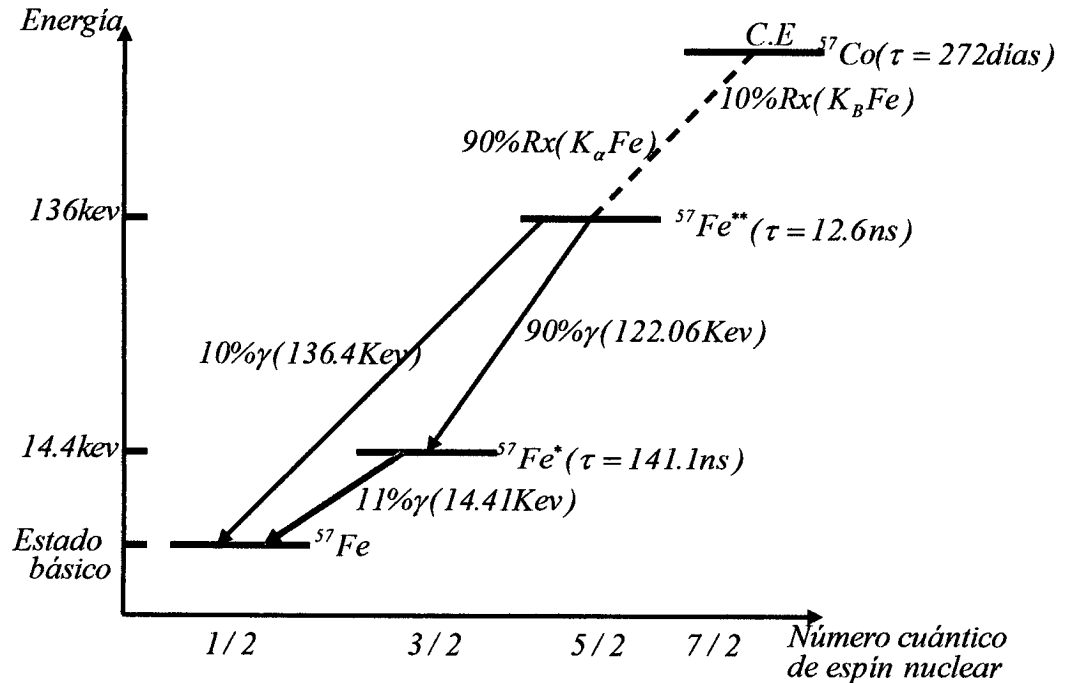


Figura. 5.10 Dibujo esquemático ilustrando el proceso de decaimiento de núcleos de Co – 57 a núcleos de Fe – 57.

Por otro lado, para los fines que se persigue en este trabajo es necesario que la fuente emita en una sola energía, por lo cual se supone que los átomos radioactivos de Co-57 se encuentran dentro de una matriz homogénea de simetría cúbica y en sitios cristalinos no magnéticos; de tal manera que tanto el corrimiento cuadrupolar como la interacción hiperfina magnética son aproximadamente nulos. En consecuencia, la fuente emite radiación solo en una línea con un ancho Γ_F . Experimentalmente se observa que Γ_F es mayor que Γ_n , lo cual es una consecuencia de que los sitios cristalinos no son perfectamente homogéneos.

VI. INTERACCIONES HIPERFINAS

Debido a que el núcleo Mössbauer, además de tener tamaño finito, estar cargado positivamente y tener momento magnético nuclear diferente de cero, éste se encuentra interactuando con los campos eléctricos y magnéticos producidos por los electrones del mismo átomo y de otros átomos que están en su vecindad, creándose variaciones de energía muy pequeñas en los niveles atómicos; estas interacciones son las llamadas *interacciones hiperfinas*. Estas interacciones son de dos clases: *interacciones hiperfinas eléctricas* y las *interacciones hiperfinas magnéticas*, las cuales ocurren de forma simultánea. Sin embargo, para poder entenderlas y analizarlas se tratan por separado, teniendo en cuenta su origen.

6.1. INTERACCIÓN HIPERFINA ELÉCTRICA

Es consecuencia de la interacción de atracción entre la carga nuclear y la carga electrónica de un átomo cualquiera. La energía electrostática total esta dada por:

$$E = \frac{1}{2} \int_{v_0} \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{v} \quad (6.1 \text{ a})$$

donde v_0 es el volumen ocupado por la carga eléctrica respectiva, $d\mathbf{v}$ es el elemento diferencial de volumen de la carga eléctrica, $\rho(\mathbf{r})$ es la densidad de carga total y $V(\mathbf{r})$ es el potencial electrostático producido por $\rho(\mathbf{r})$. La densidad de carga total y el potencial total vienen dados por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r}) \quad (6.1 \text{ b})$$

$$V(\mathbf{r}) = V_e(\mathbf{r}) + V_n(\mathbf{r}) \quad (6.1 \text{ c})$$

donde $\rho_e(\mathbf{r})$ es la densidad de carga electrónica, $\rho_n(\mathbf{r})$ es la densidad de carga nuclear, $V_e(\mathbf{r})$ es el potencial producido por la densidad de carga electrónica y $V_n(\mathbf{r})$ es el potencial producido por la densidad de carga nuclear. Reemplazando las ecuaciones (6.1 b) y (6.1 c) en (6.1 a) se obtiene:

$$E = \frac{1}{2} \int_{V_0} (\rho_n(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r}) + \rho_e(\mathbf{r})V_e(\mathbf{r}) + \rho_n(\mathbf{r})V_e(\mathbf{r}) + \rho_e(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r}))d\mathbf{v}$$

donde se identifican los siguientes términos:

$$E_i = \int_{V_0} \rho_i(\mathbf{r})V_i(\mathbf{r})d\mathbf{v}, \text{ que es la energía asociada a la distribución de carga } \rho_i(\mathbf{r})$$

$$E_{\text{int}} = \frac{1}{2} \int_{V_0} (\rho_n(\mathbf{r})V_e(\mathbf{r}) + \rho_e(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r}))d\mathbf{v}, \text{ que es la energía electrostática asociada a la}$$

interacción entre la distribución de carga electrónica y nuclear. Además, se puede demostrar que:

$$\int_{V_0} \rho_n(\mathbf{r})V_e(\mathbf{r})d\mathbf{v} = \int_{V_0} \rho_e(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r})d\mathbf{v}$$

De manera que la energía de interacción está dada por:

$$E_{\text{int}} = \int_{V_0} \rho_n(\mathbf{r})V_e(\mathbf{r})d\mathbf{v} = \int_{V_0} \rho_e(\mathbf{r})V_n(\mathbf{r})d\mathbf{v} \quad (6.2)$$

Cualquiera de las dos expresiones incluidas en (6.2) es igualmente válida. Para simplificar el procedimiento se utiliza la primera ecuación, ya que el volumen ocupado por la carga nuclear es pequeño comparado con el volumen ocupado por la carga electrónica.

$$E_{\text{int}} = \int_{V_n} \rho_n(\mathbf{r})V_e(\mathbf{r})d\mathbf{v} \quad (6.3)$$

donde V_n es el volumen que ocupa la carga nuclear. Cabe precisar que $V_e(\mathbf{r})$ puede ser producido por electrones del mismo átomo y átomos vecinos al átomo Mössbauer. Se debe mencionar que $V_e(\mathbf{r})$ satisface la ecuación de Poisson y su condición de frontera respectiva, dichas relaciones están dadas por:

$$\nabla^2 V_e(\mathbf{r}) = -4\pi\rho_e(\mathbf{r}) \quad (6.4 \text{ a})$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} V_e(\mathbf{r}) = 0 \quad (6.4 \text{ b})$$

La solución de la ecuación (6.4 a), sujeta a la condición de frontera expresada por (6.4 b), viene dada por:

$$V_e(\mathbf{r}) = \int_{v_e} \frac{\rho_e(\mathbf{r}') d\mathbf{v}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (6.5)$$

donde v_e es el volumen ocupado por la carga electrónica. Es importante mencionar que la ecuación (6.5) es válida en el sistema c.g.s o unidades electrostáticas. El término $(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^{-1}$ se puede desarrollar haciendo uso de los armónicos esféricos, veamos:

$$\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2\ell+1} \frac{r_{<}^{\ell}}{r_{>}^{\ell+1}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell'm'}^*(\Omega') Y_{\ell m}(\Omega) \quad (6.6)$$

donde $Y_{\ell m}(\Omega) = Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ son armónicos esféricos, $r_{<}$ representa al menor entre r y r' , y $r_{>}$ representa al mayor entre r y r' . Es importante mencionar que los armónicos esféricos satisfacen la siguiente relación de ortogonalidad:

$$\int Y_{\ell m}^*(\Omega') Y_{\ell m}(\Omega) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

Haciendo uso de los momentos multipolares y de las ecuaciones (6.5) y (6.6), la ecuación (6.3) toma la forma siguiente:

$$E_{\text{int}} = ZeV_e(0) + \frac{2\pi}{3} Ze^2 \langle r^2 \rangle_n |\Psi(0)|^2 + \frac{4\pi}{3} \sum_{m=-1}^1 q_{1m} V_{1m}^* + \frac{4\pi}{5} \sum_{m=-2}^2 q_{2m} V_{2m}^* \quad (6.7)$$

donde Ze es la carga total nuclear (Z es el número atómico, e es la carga del protón), $V_e(0)$ es el potencial dentro del núcleo generado por la densidad de carga electrónica externa a él, $\langle r^2 \rangle_n = \frac{1}{Ze} \int r^2 \rho_n(\mathbf{r}) d\mathbf{v}$ es el radio nuclear cuadrático

medio, $\rho_e(0) = -e|\Psi(0)|^2$ es la densidad de carga electrónica dentro del núcleo, que se puede tomar como constante debido al volumen pequeño del núcleo, $\Psi(0)$ es la función de onda de los electrones que penetran en el núcleo, generalmente electrones S. Adicionalmente, para poder obtener la ecuación (6.7), se ha hecho uso de los momentos multipolares de una distribución de carga eléctrica ($q_{\ell m}$) y de los coeficientes de potencial ($V_{\ell m}^*$), dichos coeficientes están asociados a las derivadas de $V(\mathbf{r}')$ evaluadas en $\mathbf{r}' = 0$.

$$q_{\ell m} = \int_{V_n} r'^{\ell} \rho_n(\mathbf{r}) Y_{\ell m}(\Omega) d\mathbf{v} \quad (6.8 \text{ a})$$

$$V_{\ell m}^* = \int_{V_e} \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{r'^{(\ell+1)}} Y_{\ell m}^*(\Omega') d\mathbf{v}' \quad (6.8 \text{ b})$$

El primer término de la ecuación (6.7) corresponde a la interacción eléctrica monopolar al considerar al núcleo como carga puntual. El segundo término también corresponde a la interacción eléctrica monopolar, pero considerando el tamaño finito del núcleo y la contribución de los electrones - s que ocupan el volumen nuclear. El tercer término corresponde a la componente dipolar de la interacción eléctrica; este término es nulo debido a que los núcleos, por poseer una paridad definida, tienen momento dipolar eléctrico nulo, de tal manera que $q_{1m} = 0$. El cuarto término representa la componente cuadrupolar de la interacción eléctrica, es decir, la interacción entre el momento cuadrupolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico. A continuación se analiza de manera detallada el cuarto término de la ecuación (6.7); para dicho fin se debe tener en cuenta las siguientes expresiones:

$$q_{20} = \frac{1}{2} Q_{zz} \sqrt{\frac{5}{4\pi}}$$

$$V_{20}^* = \frac{1}{2} V_{zz}(0) \sqrt{\frac{5}{4\pi}}$$

$$q_{2\pm 1} = \mp \frac{1}{3} (Q_{xz} \pm iQ_{yz}) \sqrt{\frac{15}{8\pi}}$$

$$V_{2\pm 1}^* = \mp \frac{1}{3} [V_{xz}(0) \pm iV_{yz}(0)] \sqrt{\frac{15}{8\pi}}$$

$$q_{2\pm 2} = \frac{1}{12} \left(Q_{xx} \pm 2iQ_{xy} - Q_{yy} \right) \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$$

$$V_{2\pm 2}^* = \mp \frac{1}{12} \left[V_{xx}(0) \pm 2iV_{xz}(0) - V_{yy}(0) \right] \sqrt{\frac{15}{2\pi}}$$

donde $V_{ij}(0) = \frac{\partial^2}{\partial x'_i \partial x'_j} V_e(\mathbf{r}) \Big|_{r=0}$ es un tensor y determina la componente i,j del

gradiente de campo eléctrico evaluado en el origen de coordenadas y $Q_{ij}(\mathbf{r}) = \int (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) \rho_n(\mathbf{r}) dv$ es la componente i,j del tensor momento cuadrupolar nuclear. Por tanto, el cuarto término de la ecuación (6.7) toma la forma siguiente:

$$E_Q = \frac{1}{12} \left[3Q_{zz}V_{zz}(0) + Q_{xx}V_{xx}(0) + Q_{yy}V_{yy}(0) \right] + \frac{1}{3} \left[Q_{xy}V_{xy}(0) + Q_{xz}V_{xz}(0) + Q_{yz}V_{yz}(0) \right] - \frac{1}{12} \left[Q_{xx}V_{yy}(0) + Q_{yy}V_{xx}(0) \right] \quad (6.9)$$

Es importante mencionar que el tensor V_{ij} también esta expresado por la siguiente ecuación:

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \int (3x'_i x'_j - r'^2 \delta_{ij}) \frac{\rho_e(\mathbf{r}')}{r'^5} dv'$$

Se acostumbra seleccionar un sistema de coordenadas principal, en donde el tensor $V_{ij}(0)$ es diagonal, es decir, sólo las componentes $V_{xx}(0)$, $V_{yy}(0)$ y $V_{zz}(0)$ son diferentes de cero. Además los ejes principales son elegidos de manera tal que la componente z está asociada a la componente diagonal del tensor $V_{ij}(0)$ que posee mayor magnitud [19], es decir:

$$|V_{zz}(0)| > |V_{yy}(0)| \geq |V_{xx}(0)|$$

Adicionalmente, se cumplen las siguientes relaciones: $Q_{xx}(0) + Q_{yy}(0) + Q_{zz}(0) = 0$ y $V_{xx}(0) + V_{yy}(0) + V_{zz}(0) = 0$, donde la contribución de los electrones s ya no se incluye, puesto que esta se ha tomado en cuenta en el segundo término de la ecuación (6.7). Por tanto, la ecuación (6.9) toma la forma siguiente:

$$E_Q = \frac{eq}{6} \left[Q_{zz} + Q_{xx} V'_{xx}(0) + Q_{yy} V'_{yy}(0) \right] \quad (6.10)$$

donde $V'_{yy} = \frac{V_{yy}}{V_{zz}}$ y $V'_{xx} = \frac{V_{xx}}{V_{zz}}$; además, se ha introducido la siguiente definición $eq = V_{zz}(0)$, que es una convención internacional de tal manera que q posee dimensiones de inversa de volumen en el sistema c.g.s. Utilizando la definición para Q_{ij} , la ecuación (6.10) puede ser expresada por:

$$E_Q = \frac{e^2}{6} \sum_{i=1}^Z |\Psi(r_i)|^2 \left[(3z_i^2 - r_i^2) + V'_{yy}(0)(3y_i^2 - r_i^2) + V'_{xx}(0)(3x_i^2 - r_i^2) \right] \quad (6.11)$$

donde (x_i, y_i, z_i) son las coordenadas del i -ésimo protón en el núcleo. Hasta el momento no se ha tomado en cuenta la cuantización espacial del momento angular nuclear, con respecto al gradiente de campo eléctrico. Por tanto, se debe construir el Hamiltoniano de interacción para describir cuánticamente la interacción del momento cuadrupolar del núcleo con el gradiente de campo eléctrico. En el contexto de la espectroscopia Mössbauer, en donde la estructura electrónica no se altera durante las transiciones nucleares, corresponde construir un Hamiltoniano asociado al momento cuadrupolar nuclear.

Teniendo en cuenta que el momento angular nuclear o espín nuclear I es una constante del movimiento, se utiliza la base $|I, m_I\rangle$ para representar las funciones de onda nucleares, donde I es el número cuántico asociado al espín nuclear, m_I es el número cuántico asociado a la orientación del espín nuclear. El Hamiltoniano asociado a esta interacción cuadrupolar viene expresado por:

$$H_Q = \frac{Ze^2q}{6} \left[(3z^2 - r^2) + V'_{yy}(0)(3y^2 - r^2) + V'_{xx}(0)(3x^2 - r^2) \right] \quad (6.12)$$

Tomando en consideración que las funciones de onda representadas por $|I, m_I\rangle$ son autofunciones de los operadores de momento angular I_z y \mathbf{I}^2 ; se usa el teorema de operadores de Wigner-Eckart para reemplazar las variables de posición que aparecen en (6.12) por operadores de momento angular de acuerdo a la siguiente regla [20]:

$$x^2 \leftrightarrow AI_x^2; \quad y^2 \leftrightarrow AI_y^2; \quad z^2 \leftrightarrow AI_z^2; \quad r^2 \leftrightarrow AI^2 \quad (6.13)$$

donde A es una constante que es igual para todos los casos indicados, que se puede determinar calculando el valor esperado de cualquiera de las componentes del tensor Q_{ij} en uno de los $2I+1$ subestados del nivel nuclear. Dicho valor esperado es expresado por:

$$Q_{ij} = \langle I, m_I | 3x_i x_j - r^2 \delta_{ij} | I, m_I \rangle \quad (6.14)$$

De manera particular se acostumbra tomar como referencia el elemento de matriz dado por:

$$Q_{II} = \langle I, I | 3z^2 - r^2 | I, I \rangle = Q \quad (6.15)$$

Usando las expresiones (6.13) y (6.15) se puede encontrar el valor de la constante A ; veamos:

$$A = \frac{Q}{I(2I-1)} \quad (6.16 \text{ a})$$

Utilizando las ecuaciones (6.13), (6.16) y los operadores escalera la ecuación (6.12) toma la forma siguiente:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - \mathbf{I}^2 + \frac{\eta}{2} (I_+^2 - I_-^2) \right] \quad (6.16 \text{ b})$$

donde \mathbf{I}^2 , I_z son operadores de momento angular de magnitud y orientación respectivamente, $\eta = (V'_{xx} - V'_{yy})$ es la asimetría en el gradiente de campo, $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ son los operadores escalera de momento angular y Q es el valor esperado del momento cuadrupolar nuclear.

6.1.1. CORRIMIENTO ISOMERICO

En esta sección se consideran los dos primeros términos de la interacción hiperfina eléctrica expresada en (6.7). El primero de ellos, $ZeV_e(0)$, no produce ninguna variación observable, ya que su único efecto es desplazar por igual la energía de los niveles atómicos, de tal manera que la energía de transición del átomo Mössbauer no se altera. El segundo término de (6.7) si produce una variación en la energía de transición del átomo Mössbauer, ya que el radio cuadrático medio del núcleo (r.c.m) cambia de acuerdo al nivel en que éste se encuentre. Por tanto, el *corrimiento isomérico del nivel atómico*, δE , se puede definir como la variación en la energía de transición del átomo Mössbauer, cuando se toma en cuenta el tamaño finito del núcleo respecto al núcleo puntual. Dicho corrimiento isomérico está expresado por:

$$\delta E = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \langle r^2 \rangle_n |\Psi(0)|^2 \quad (6.17)$$

Generalmente, se espera que el r.c.m. del núcleo sea mayor cuando está en el estado excitado relativo a su estado fundamental. Sin embargo, para la línea gamma de 14,413 KeV de Fe-57, el r.c.m es menor en el estado excitado.

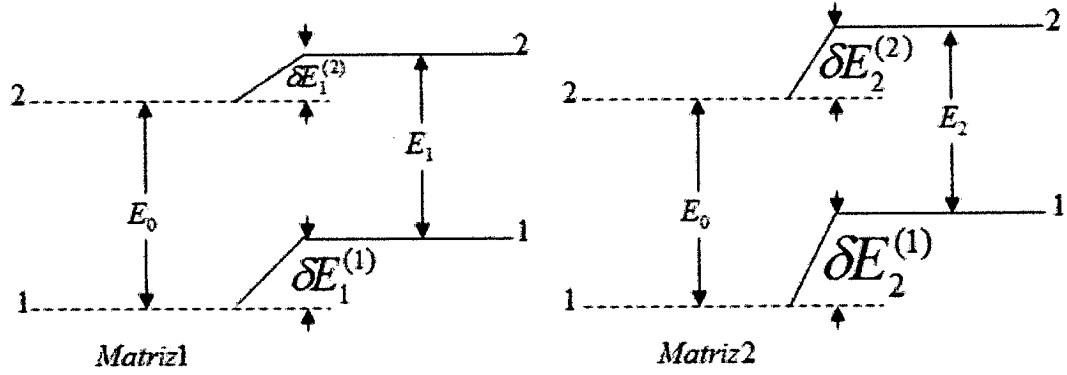


Figura. 6.1. Corrimientos isoméricos para un mismo nucleido alojado en distintas matrices. En donde se cumple: $\langle r^2 \rangle_{n2} < \langle r^2 \rangle_{n1}$ y se supone: $|\psi_2(0)|^2 > |\psi_1(0)|^2$.

En la figura 6.1 se observan los corrimientos isoméricos de dos niveles atómicos para un mismo nucleido alojado en dos matrices distintas. Se observa que la energía de transición del núcleo Mössbauer alojado en la matriz 1 está dada por:

$$E_1 = E_0 + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi_1(0)|^2 \left\{ \langle r^2 \rangle_{n2} - \langle r^2 \rangle_{n1} \right\}$$

Asimismo la energía de transición del mismo núcleo Mössbauer alojado en la matriz 2 está dada por:

$$E_2 = E_0 + \frac{2\pi}{3} Ze^2 |\psi_2(0)|^2 \left\{ \langle r^2 \rangle_{n2} - \langle r^2 \rangle_{n1} \right\}$$

Por tanto, el corrimiento isomérico de la energía de transición, δE_{CI}^2 , del núcleo Mössbauer alojado en la matriz 2 relativo al mismo nucleido alojado en la matriz 1 está dado por:

$$\delta E_{CI}^2 = E_2 - E_1 = \frac{2\pi}{3} Ze^2 \left\{ \langle r^2 \rangle_{n2} - \langle r^2 \rangle_{n1} \right\} \left[|\psi_2(0)|^2 - |\psi_1(0)|^2 \right] \quad (6.18)$$

En esta última ecuación se puede observar que cuando el núcleo Mössbauer es Fe-57, en donde la diferencia en radios cuadráticos medios es negativa, el signo del δE_{CI}^2 depende del signo de $|\psi_2(0)|^2 - |\psi_1(0)|^2$.

En el presente trabajo se utiliza como fuente al nucleido Co-57, el cual se encuentra inmerso en una matriz de rhodio (matriz 1); de tal manera que la medición del corrimiento isomérico del Fe-57 que se encuentra en la matriz 2 (muestra de suelo) produce un valor relativo a la matriz de rhodio. Sin embargo, por acuerdo internacional la literatura publica valores relativos al hierro metálico para el corrimiento isomérico. Por tanto, es necesaria una corrección al resultado relativo al rhodio para expresarlo relativo a la matriz de Fe metálico. Dicha corrección se hace de la siguiente manera:

$$\delta E_{CI}(M; Fe) = \delta E_{CI}(Rh; Fe) + \delta E_{CI}(M; Rh) = 0.114 \text{ mm/s} + \delta E_{CI}(M; Rh) \quad (6.19)$$

donde: $\delta E_{CI}(M; Fe)$ es el corrimiento isomérico del Fe-57 en la muestra relativo al hierro metálico; $\delta E_{CI}(Rh; Fe)$ es el corrimiento isomérico del rhodio relativo al hierro metálico; $\delta E_{CI}(M; Rh)$ es el corrimiento isomérico de la muestra relativo a la matriz de rhodio. El valor de $\delta E_{CI}(M; Rh)$ se obtiene del ajuste del espectro y el valor de $\delta E_{CI}(Rh; Fe)$ se obtiene de la literatura.

6.1.2. DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLOAR

El desdoblamiento cuadrupolar es consecuencia de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico dentro del núcleo. Dicho gradiente es producido por una distribución de carga electrónica externa al núcleo ejerciendo un torque sobre él, dando lugar a que diferentes orientaciones del momento angular nuclear con respecto al gradiente de campo posean diferentes energías. La perturbación que produce la interacción cuadrupolar en la energía de los niveles atómicos corresponde a los autovalores del Hamiltoniano H_Q descrito por la ecuación (6.16), los cuales se calculan diagonalizando la matriz:

$$\langle I, m_I | H_Q | I, m_I \rangle \quad (6.20)$$

Para el caso de Fe-57 el momento cuadrupolar nuclear del nivel fundamental ($I_f = 1/2$) es igual a cero, lo que es una consecuencia de la simetría esférica que presenta la carga nuclear en dicho nivel. Por lo tanto, el nivel fundamental para el Fe-57 no se desdobla. Resolviendo la matriz descrita por (6.20), solamente para el nivel excitado $I_{exi} = 3/2$, los autovalores pueden ser expresados mediante:

$$E_Q(m_I) = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} [3m_I^2 - I(I+1)] \quad (6.21)$$

donde $m_I = I, I-1, \dots, -I$ es el número cuántico asociado a la orientación del momento angular nuclear. Si el gradiente de campo presenta simetría axial ($\eta = 0$), la matriz descrita por (6.20) es diagonal y los autovalores de H_Q se obtienen de la ecuación (6.21) y son:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{e^2 q Q}{4} \quad (6.22)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -\frac{e^2 q Q}{4} \quad (6.23)$$

Se observa, que en presencia de un gradiente de campo eléctrico hay un rompimiento parcial en la degeneración del nivel nuclear, persistiendo una degeneración de orden 2. De las ecuaciones (6.22) y (6.23) se deduce que el estado con mayor energía depende del signo que tome el producto eQ . A continuación se analizan los casos para $q < 0$ y $q > 0$, asumiendo $Q > 0$.

Sí $q < 0$, es decir $V_{zz} < 0$, se ejercerá un torque sobre el núcleo haciendo que su espín precese alrededor del eje z . El estado de mayor energía está asociado a la orientación del espín nuclear que está más alejada del eje de precesión, y el de menor energía está asociado a la orientación más cercana al eje de precesión.

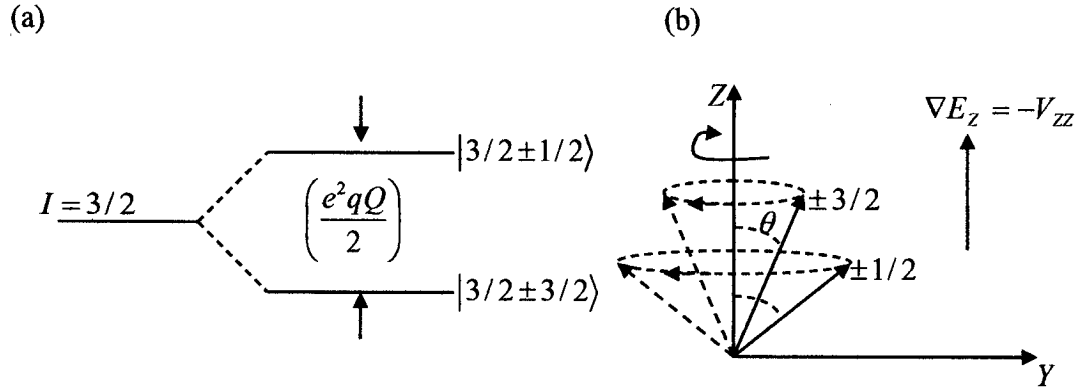


Figura. 6.2 (a) Desdoblamiento de un nivel nuclear con $I = 3/2$; se supone $Q > 0$. (b) Precesión del espín nuclear alrededor del eje Z , producto del torque que ejerce el $V_{zz} < 0$ sobre el espín nuclear.

Sí $q > 0$, es decir $V_{zz} > 0$, se ejercerá un torque de manera que el espín nuclear precesa alrededor del eje perpendicular a dicho gradiente. De nuevo, el estado de mayor energía está asociado a la orientación del espín que está más alejada del eje de precesión, es decir, más paralelo al eje- z .

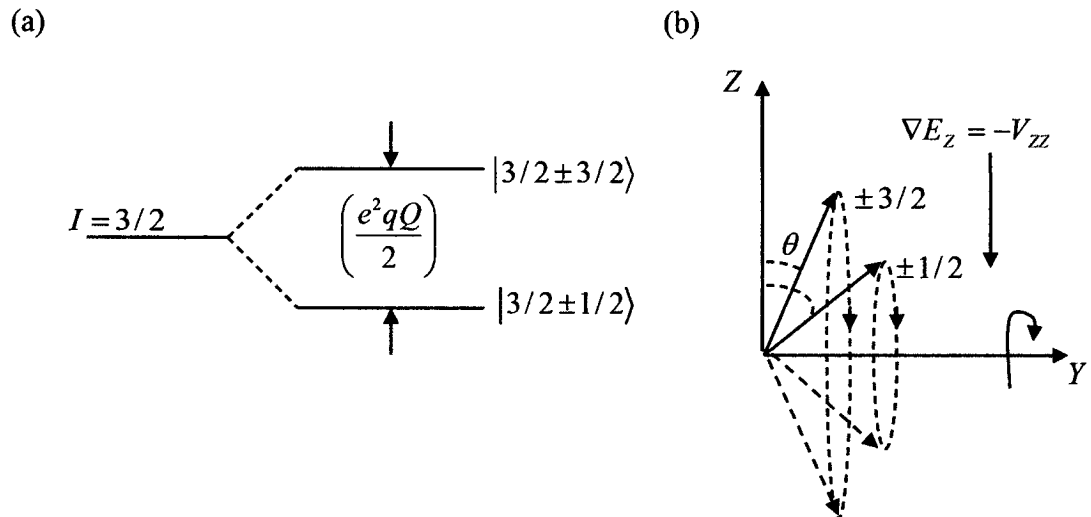


Figura. 6.3 (a) Desdoblamiento de un nivel nuclear con $I = 3/2$; se supone $Q > 0$. (b) Precesión del espín nuclear alrededor del eje perpendicular a Z , producto del torque que ejerce el $V_{zz} > 0$ sobre dicho espín.

A continuación se trata el caso cuando no hay simetría axial, es decir $\eta \neq 0$; la asimetría en el gradiente de campo produce una mezcla entre los estados $|3/2+3/2\rangle$ y $|3/2-1/2\rangle$, y entre $|3/2+1/2\rangle$ y $|3/2-3/2\rangle$ [19]. Adicionalmente, se supone que $|\eta| \ll 1$ y designaremos a los autoestados mezclados así: $|3/2, m_I\rangle'$ donde prima indica que el autoestado no se diferencia mucho de $|3/2, m_I\rangle$ debido a que $|\eta| \ll 1$. Los autovalores de H_Q se obtienen de la ecuación (6.21) y son:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (6.24)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = \frac{-e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (6.25)$$

El desdoblamiento cuadrupolar para un gradiente de campo asimétrico se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} \quad (6.26)$$

Por cuanto las transiciones nucleares están gobernadas por la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$, el espectro Mössbauer resultante de una muestra policristalina en polvo consta de dos líneas de absorción, llamado *doblete cuadrupolar*.

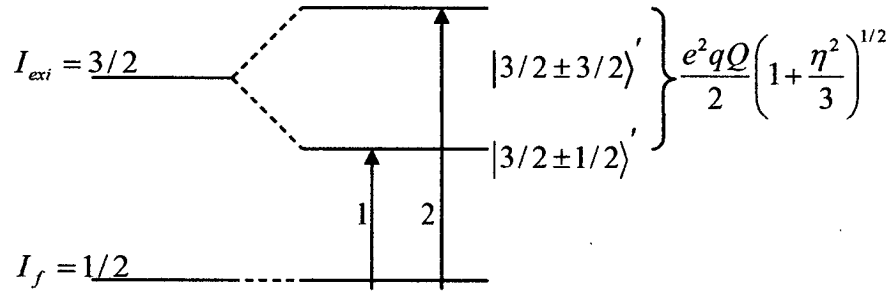


Figura. 6.4 Transiciones nucleares con desdoblamiento cuadrupolar con un GCE asimétrico. Se supone $q > 0$ y $Q > 0$.

Los componentes $|3/2 \pm 3/2\rangle'$ y $|3/2 \pm 1/2\rangle'$ representan la mezcla de estados producido por el gradiente de campo asimétrico y están expresados por:

$$|3/2 \pm 3/2\rangle' = \alpha_1 |3/2 \pm 3/2\rangle + \alpha_2 |3/2 \mp 1/2\rangle; \quad |\alpha_1| \gg |\alpha_2|$$

$$|3/2 \pm 1/2\rangle' = \beta_1 |3/2 \pm 1/2\rangle + \beta_2 |3/2 \mp 3/2\rangle; \quad |\beta_1| \gg |\beta_2|$$

donde $\alpha_1 = 1 - \eta^2/24$, $\alpha_2 = \eta/2\sqrt{3}$, $\beta_1 = 1 - \eta^2/24$ y $\beta_2 = -\eta/2\sqrt{3}$. El grado de mezcla es $\eta^2/24$ [19].

6.1.3. DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLEAR DEL Fe^{3+} y Fe^{2+} .

Debido a que en la práctica se trabaja con nucleidos de Fe-57 es importante estudiar el desdoblamiento cuadrupolar asociado a los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} . El átomo de hierro cuenta con 26 electrones en su estructura; cuya configuración electrónica es la siguiente: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Es importante mencionar que cuando dicho átomo forma parte de la estructura molecular de un sólido, los dos electrones de la última capa ($4s^2$) se deslocalizan haciendo que no se les pueda asociar a un átomo en particular. En otras palabras, los dos electrones de la última capa pasan a formar parte de la banda de conducción del sólido en cuestión. En consecuencia, se da paso a la formación del catión ferroso Fe^{2+} . Posteriormente, se puede formar el catión ferrico Fe^{3+} mediante la pérdida de otro electrón de valencia.

Se debe notar que las capas $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, debido a que están totalmente llenas, constituyen una nube electrónica esféricamente simétrica, de manera que no contribuyen al gradiente de campo eléctrico. Por tanto, dicho gradiente es producido, principalmente, por los electrones pertenecientes a la capa $3d$ del átomo de Fe.

Adicionalmente, el gradiente de campo eléctrico recibe contribución del gradiente de campo producido por los electrones pertenecientes a átomos vecinos al átomo Mössbauer (contribución de la red). El gradiente de campo resultante producido por los electrones de valencia ($3d^5$) del catión Fe^{3+} es nulo, lo cual expresa que dichos electrones conforman una nube electrónica esféricamente simétrica. Sin embargo, el campo eléctrico cristalino producido por átomos vecinos al átomo Mössbauer ocasionan un gradiente de campo pequeño el cual se observa como un desdoblamiento cuadrupolar pequeño, que puede ser menor a 1 mm/s. Para el Fe^{2+} el electrón extra en su última capa ($3d^6$), produce una distribución asimétrica de carga electrónica; en consecuencia, si hay contribución de dicha distribución al gradiente de campo eléctrico que puede reforzarse con la contribución del campo cristalino. Por tanto, el catión Fe^{2+} está asociado a un gradiente de campo eléctrico elevado, de manera que puede darse un desdoblamiento cuadrupolar muy grande, incluso mayor a 3 mm/s. En resumen, en el contexto de E.M, de forma general, se dice que el desdoblamiento cuadrupolar para el Fe^{3+} es mucho menor en comparación con el del Fe^{2+} .

Por otro lado, se sabe que la presencia de un electrón 3d adicional en el Fe^{2+} produce una repulsión extra de electrones 3s, lo cual conlleva a una disminución de la densidad de electrones - s dentro del núcleo. Como consecuencia a este hecho, el corrimiento isomérico para los cationes de Fe^{2+} se incrementa y resulta ser mayor comparado con aquel del Fe^{3+} . Esta diferencia constituye un elemento de criterio adicional para distinguir sitios ocupados por cationes férricos de ferrosos.

6.2. INTERACCIÓN HIPERFINA MAGNÉTICA.

Es producto de la interacción del momento magnético nuclear y un campo magnético que puede ser intrínseco y/o extrínseco al átomo Mössbauer. En presencia de un campo magnético hiperfino (\mathbf{B}_{hf}) el núcleo hace un movimiento de precesión alrededor de la dirección de dicho campo; así se obtienen diferentes valores de energía para diferentes orientaciones del momento magnético nuclear con respecto a la dirección del campo hiperfino presente. En consecuencia, se termina por romper la degeneración de los niveles nucleares. El Hamiltoniano que describe esta interacción está expresado por:

$$H_M = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_{hf} \quad (6.27)$$

donde $\boldsymbol{\mu} = g_N \mu_n \mathbf{I}$, es el momento magnético nuclear, μ_n el magnetón de Bohr nuclear ($e\hbar/2m_p = 5.050783 \times 10^{-27} JT^{-1}$), g_N es el factor de Landé nuclear, \mathbf{I} es el operador de momento angular nuclear y \mathbf{B}_{hf} es el campo magnético hiperfino en el espacio ocupado por el núcleo. Considerando al campo magnético hiperfino paralelo al eje z, el Hamiltoniano expresado por la ecuación (6.27) se convierte en:

$$H_M = -g_N \mu_n I_z B_{hf} \quad (6.28)$$

Para el ^{57}Fe el factor de Landé es $g_{1/2} = 0.1805$ y $g_{3/2} = -0.103$ para el estado fundamental y excitado respectivamente. Por otro lado, las funciones de onda $|I, m_I\rangle$ son autofunciones del operador Hamiltoniano descrito por (6.28), de tal manera que:

$$H_M |I, m_I\rangle = -g_N \mu_n B_{hf} I_z |I, m_I\rangle = -g_N \mu_n B_{hf} m_I |I, m_I\rangle$$

Por tanto, la perturbación en la energía de los niveles atómicos debido a la interacción magnética está dada por:

$$\delta E(m_I) = -g_N \mu_n B_{hf} m_I \quad (6.29)$$

Para el caso de Fe-57, en donde las transiciones nucleares están asociadas a los niveles $I_f = 1/2$ y $I_{ex} = 3/2$, de la ecuación (6.29) se observa que el nivel fundamental se desdobla en dos estados y el nivel excitado se desdobla en cuatro estados. Es importante mencionar que el g_N es negativo para el estado excitado del Fe-57 y es positivo para el estado fundamental. Las transiciones nucleares por emisión o absorción gamma obedecen reglas de selección que dependen de la naturaleza de la transición, es decir, según el tipo y orden de la interacción responsable. Si la transición es del tipo M_1 (dipolar magnética) y/o E_2 (cuadrupolar eléctrica) como es el caso de la línea 14.4 KeV en Fe-57, entonces las reglas de selección que determinan las transiciones son $\Delta m_I = 0, \pm 1$ y $\Delta I = 1$. Estas reglas de selección dan lugar a seis transiciones con energías levemente diferentes. Las intensidades relativas de las distintas transiciones posibles están determinadas por los coeficientes de Clebsch-Gordon, dichas intensidades se muestran en la tabla 6.1. En la figura 6.5 se muestran las seis posibles transiciones para el Fe-57. En esta figura las líneas de emisión están enumeradas de forma ascendente comenzando por la de menor energía; y poseen las siguientes energías [19]:

$$E_1 = E_0 - 0.161256 B_{hf}(T) \text{ mm/s}$$

$$E_2 = E_0 - 0.093359 B_{hf}(T) \text{ mm/s}$$

$$E_3 = E_0 - 0.025462 B_{hf}(T) \text{ mm/s}$$

$$E_4 = E_0 + 0.025462 B_{hf}(T) \text{ mm/s}$$

$$E_5 = E_0 + 0.093359 B_{hf}(T) \text{ mm/s}$$

$$E_6 = E_0 + 0.161256 B_{hf}(T) \text{ mm/s}$$

Tabla. 6.1 Características de las transiciones $3/2 \rightarrow 1/2$ según el cambio del número cuántico m_I .

Nº	Transiciones	Δm_I	Intensidad Relativa	Polarización
1	$-3/2 \rightarrow -1/2$	+1	3	Circular Derecha
2	$-1/2 \rightarrow -1/2$	0	2	Lineal
3	$+1/2 \rightarrow -1/2$	-1	1	Circular izquierda
4	$-1/2 \rightarrow +1/2$	+1	1	Circular Derecha
5	$+1/2 \rightarrow +1/2$	0	2	Lineal
6	$+3/2 \rightarrow +1/2$	-1	3	Circular Izquierda

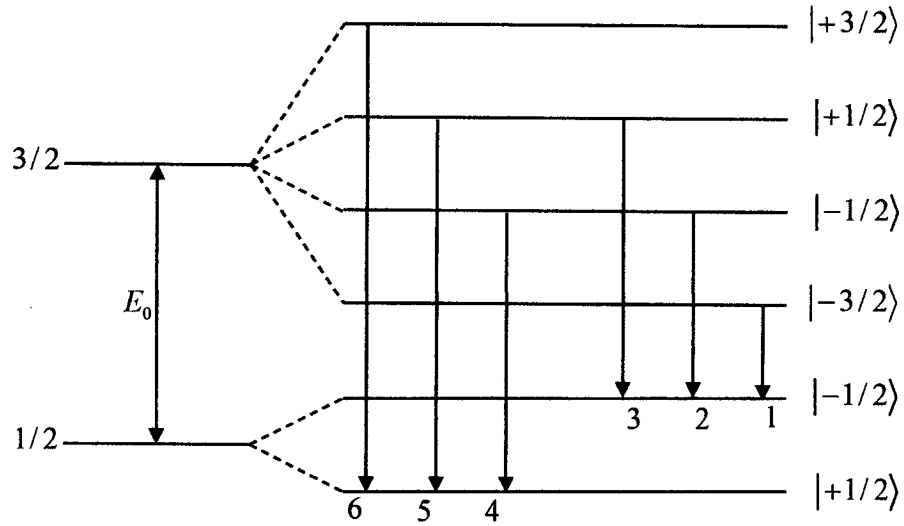


Figura. 6.5 Ilustración de las seis transiciones nucleares causadas por el desdoblamiento hiperfino magnético.

Uno de los principales aportes de la espectroscopia Mössbauer reposa en que brinda información sobre el campo magnético hiperfino existente en sólidos. Tal campo magnético hiperfino recibe contribución, principalmente, de tres tipos de interacciones:

6.2.1 Contribución de Contacto de Fermi

El campo magnético hiperfino (\mathbf{B}_s) surge del momento magnético de los espines intrínsecos de los electrones ($\boldsymbol{\mu}_s = g_{elec} \mu_B \mathbf{S}$, donde g_{elec} es el factor de Landé electrónico y μ_B es el magnetón de Bohr electrónico). Si un átomo tiene uno o más electrones “d” ó “f” desapareados, es obvio que su interacción con electrones “s” de espín paralelo será diferente que aquella con electrones “s” de espín opuesto. Esta interacción da lugar a la disminución de la densidad electrónica con cierta orientación de espín dentro del núcleo, produciéndose así un desbalance de espín electrónico, generando un campo magnético que está dado por [12]:

$$\mathbf{B}_s = -\left(\frac{16\pi}{3}\right)\mu_B \left\{ |\uparrow \Psi_s(0)|^2 - |\downarrow \Psi_s(0)|^2 \right\} \mathbf{S}$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Kgms}^{-2} \text{ A}^{-2}$), μ_B es el magnetón de Bohr electrónico ($9.274 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$), $|\uparrow \Psi_s(0)|^2$ y $|\downarrow \Psi_s(0)|^2$ representan las densidades electrónicas dentro del núcleo con espín paralelo y antiparalelo al sentido de cuantización y S es el momento de espín electrónico. Este campo está en el orden de magnitud de 200 T. La energía de contacto de Fermi, E_C , surge de la interacción directa de los núcleos con el campo magnético hiperfino (B_s) creado por el espín intrínseco de los electrones. Veamos:

$$E_C = g_N \mu_n \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_s$$

6.2.2 Contribución de B_L

Esta contribución surge cuando el momento magnético orbital ($\mu_L = g_{elec} \mu_B \mathbf{L}$) de los electrones es diferente de cero. El campo magnético hiperfino (B_L) es generado por el movimiento orbital de los electrones con momento angular orbital L ; y está dado por [12]:

$$\mathbf{B}_L = -\frac{\mu_0}{2\pi} \mu_B \langle r^{-3} \rangle \langle L_z \rangle \hat{\mathbf{k}}$$

donde $\langle r^{-3} \rangle$ es el valor esperado del cubo de la inversa del radio de los electrones que dan lugar a $\langle L \rangle$, $\langle L_z \rangle$ es el valor esperado de la orientación del momento angular orbital y μ_0 es la permeabilidad del vacío ($4\pi \times 10^{-7} \text{ Kgms}^{-2} \text{ A}^{-2}$). El orden de magnitud de este campo varía de 20 a 60 T. En la configuración de espín alto del Fe^{2+} , en donde el espín total es $S = 2$, el momento orbital $\langle L_z \rangle$ puede ser cero. Si embargo el acoplamiento espín – órbita puede inducir un campo magnético dado por [12]:

$$\mathbf{B}_L = -\frac{\mu_0}{2\pi} \mu_B \langle r^{-3} \rangle (g_{elec} - 2) \langle S_z \rangle \hat{\mathbf{k}}$$

donde $\langle S_z \rangle$ es el valor esperado de la orientación del momento angular de espín.

6.2.3 Contribución de B_D

Surge de la interacción del momento magnético de los espines electrónicos, para orbitales con $l \neq 0$, con los núcleos. Viene dado por [12]:

$$\mathbf{B}_D = -2\mu_B \left\langle \frac{3\mathbf{r}(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} \right\rangle$$

donde \mathbf{S} es el vector de espín electrónico y \mathbf{r} es el vector posición del electrón. Por lo tanto el campo magnético hiperfino total puede ser escrito como la suma vectorial de las tres contribuciones. Veamos:

$$\mathbf{B}_{hf} = \mathbf{B}_S + \mathbf{B}_L + \mathbf{B}_D$$

Según lo expuesto hasta aquí se puede esperar que todos los iones o compuestos con electrones de valencia desapareados muestren desdoblamiento magnético, lo cual no siempre ocurre. En ausencia de un campo magnético aplicado externamente, el campo magnético hiperfino \mathbf{B}_{hf} dependerá de la frecuencia de relajación magnética de los espines electrónicos que lo generan. Por ejemplo, para el Fe – 57 su estado excitado tiene un tiempo de vida media de aproximadamente 100 ns; y si el periodo de relajación de los espines electrónicos es mucho menor que 100 ns, el promedio del campo hiperfino es aproximadamente cero $\langle \mathbf{B}_{hf} \rangle \approx 0$. Esta situación se observa experimentalmente para iones paramagnéticos de Fe^{2+} ($S = 2$), de manera que su espectro Mössbauer muestra sólo un desdoblamiento cuadrupolar. Si por el contrario, el periodo de relajación es mucho mayor que 100 ns, el promedio del campo hiperfino es diferente de cero $\langle \mathbf{B}_{hf} \rangle \neq 0$; esto se observa en iones de Fe^{3+} ($S = 5/2$) dando lugar a que su espectro Mössbauer presente desdoblamiento magnético.

6.3. INTERACCIONES COMBINADAS

Como ya se ha dicho las interacciones hiperfinas ocurren de forma simultánea, de tal manera que su hamiltoniano resultante tiene contribuciones de los términos cuadrupolar y magnético. Es importante mencionar que el término del corrimiento isomérico no es incluido en el Hamiltoniano, debido a que éste sólo produce un corrimiento en los niveles de energía. Así el comportamiento, cuando las interacciones están presentes de forma simultánea, puede resultar más complejo. El hamiltoniano dado por la suma de (6.16 a) y (6.28), es expresado por:

$$H_C = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] - g\mu_n B_0 I_z \quad (6.30)$$

De forma particular, para el caso en el que el término para el desdoblamiento cuadrupolar es más débil que el término magnético ($|H_Q| \ll |H_M|$), la contribución pequeña del desdoblamiento cuadrupolar puede ser tratada como una perturbación a los niveles de energía descritos por el término magnético, dicha perturbación se traduce en desplazamientos energéticos que son expresados por los autovalores dados por:

$$E_{QM} = -g\mu_n B_{hf} m_I + (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (6.31)$$

Por lo tanto, todas las líneas de la interacción magnética sufrirán desplazamientos energéticos en una cantidad ε denominada *corrimiento cuadrupolar*, dada por [12]:

$$\varepsilon = (-1)^{|m_I|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (6.32)$$

En la figura 7.6 se ilustra el efecto del pequeño corrimiento cuadrupolar al desdoblamiento magnético. Tal figura está hecha para transiciones $1/2 \rightarrow 3/2$ asociadas al Fe-57, es decir para $g_e < 0$ y $g_f > 0$. Además, se supone que $Q > 0$ y $q > 0$.

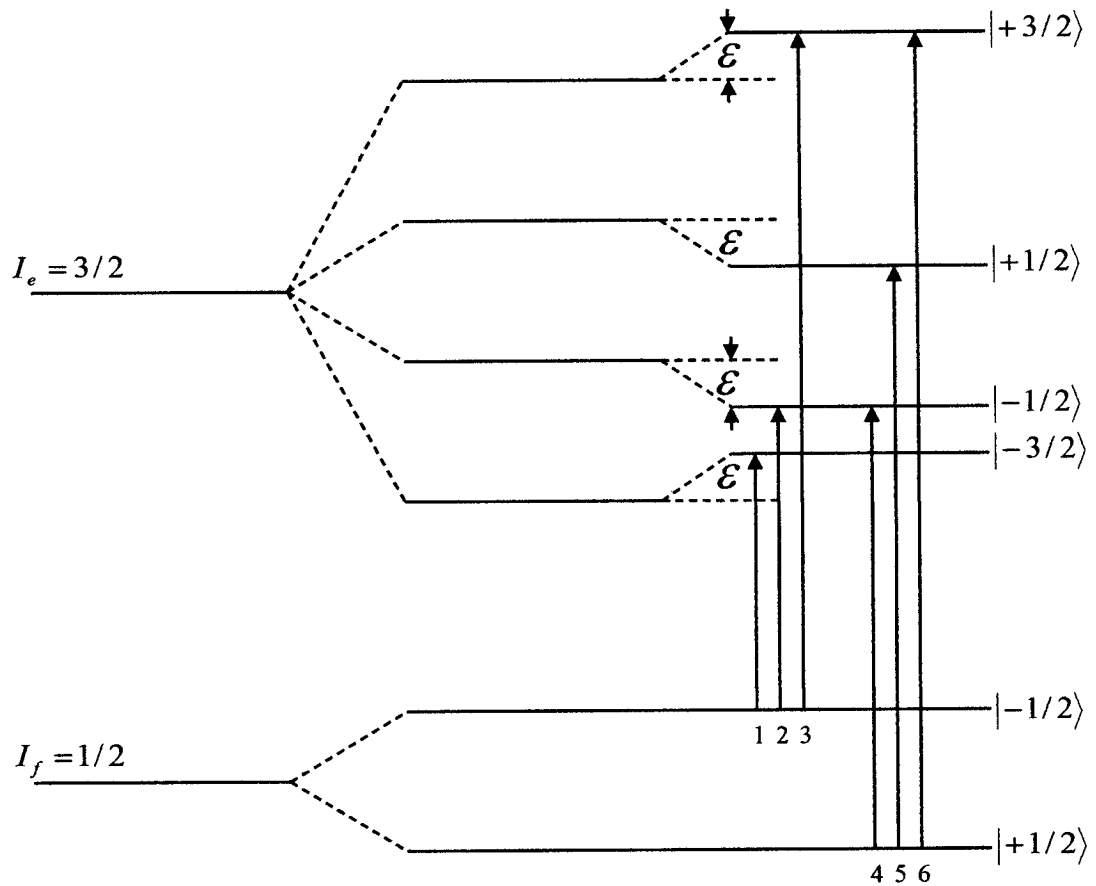


Figura. 6.6 Ilustración del efecto de una pequeña perturbación cuadrupolar sobre el desdoblamiento magnético hiperfino ($1/2 \rightarrow 3/2$).

Para la obtención de los espectros de FRX se necesitó hacer pastillas circulares de aproximadamente 1 cm para M1 y de 2.2 cm para M2 de diámetro, usando 0.57 gr para M1 y 2.51 gr para M2. Para el análisis por DRX se utilizaron tres métodos de preparación, el método de polvo, de Glass Slide y el de transferencia de filtro Millipore. Adicionalmente, las muestras fueron sometidas a la técnica de solvatación con etileno glicol para verificar, mediante DRX, la presencia de Montmorillonita. Los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura de ambiente por la modalidad de transmisión.

7.2 TECNICAS ANALITICAS DE MEDIDA

Las técnicas analíticas utilizadas en el presente trabajo fueron fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer (EM). Los equipos correspondientes a cada una de las técnicas mencionadas pertenecen a la facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM.

7.2.1 Medidas por Fluorescencia de Rayos X

En el presente trabajo se utilizó el equipo portátil de FRX marca AmpTek, cuya fuente de rayos X utiliza un blanco de plata (Ag, $Z=47$) operado a 25 keV; y un detector de estado sólido (figura. 7.2). También se utilizó un colimador de 2 mm de diámetro interno para el haz de rayos X incidente. La calibración en energía se realizó con una fuente radioactiva de Co – 57.

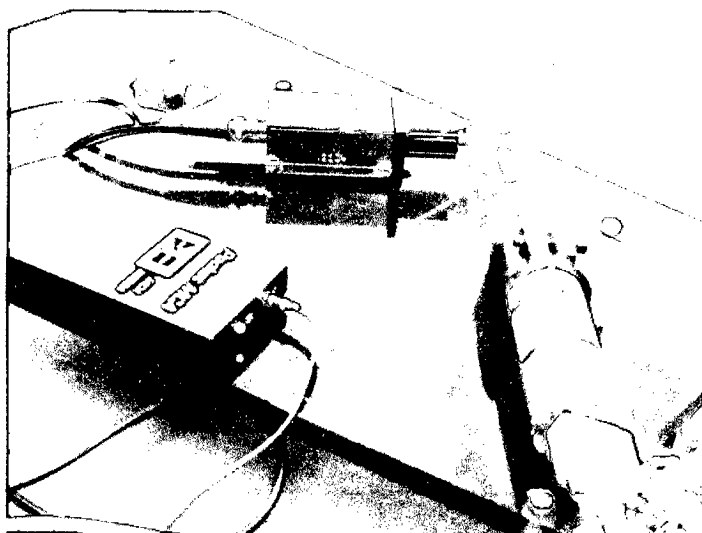


Figura. 7.2. Equipo portátil de Fluorescencia de Rayos X perteneciente a la facultad de Física de la UNMSM.

Para el análisis cuantitativo se usó un programa que simula los espectros utilizando el método de parámetros fundamentales (desenvuelto por el Dr Jorge Bravo Cabrejos). Para el montaje de las muestras en el portamuestra de FRX se necesitó hacer pastillas circulares de ambas muestras, las cuales se muestran en la figura. 7.3.



Figura. 7.3. Pastillas de las muestras M1 y M2 preparadas para tomar los espectros FRX.

En la figura 7.4 se muestra un diagrama esquemático del montaje experimental que se utilizó para obtener los espectros FRX en el presente estudio. La radiación incidente interactúa con los átomos que conforman la muestra irradiada produciéndose así los rayos X continuos (dispersión Rayleigh y Compton) y característicos de los elementos presentes en la muestra. Dicha radiación es emitida en todas las direcciones, siendo percibidos por el detector sólo aquellos rayos emitidos en un ángulo sólido dado por:

$$\frac{A_D / d^2}{4\pi}$$

donde A_D : es el área del detector (7 mm^2); d es la distancia de la muestra al detector (aprox. 1.5 cm). Mientras que la distancia fuente-muestra fue de aproximadamente de 6 cm .

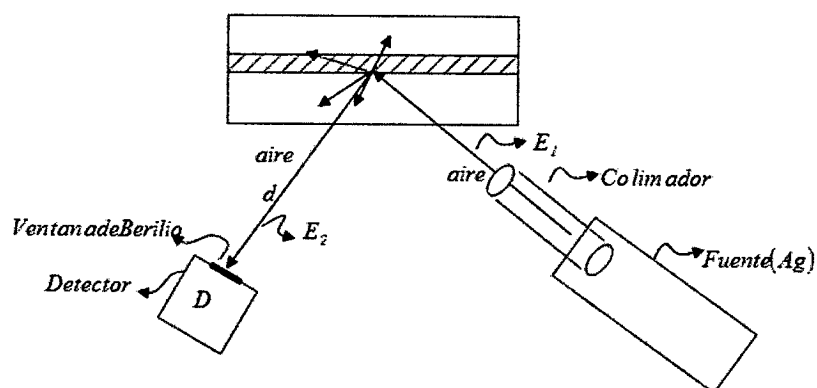


Figura. 7.4. Diagrama esquemático del arreglo experimental utilizado para tomar los espectros FRX. Para procesos de dispersión Rayleigh se cumple que $E_1 = E_2$.

El aire que existe entre la fuente y la muestra atenúa los rayos X de menor energía emitidos por la fuente; así mismo el aire presente entre la muestra y el detector, al igual que la ventana de berilio que tiene el detector, atenúan los rayos X de baja energía emitidos por la muestra. Es importante mencionar que también puede ocurrir el proceso de dispersión Compton, sin embargo para fotones de energías bajas, que es con las energías que se ha trabajado, predomina la sección eficaz del fenómeno de dispersión Rayleigh, por tanto, a dichas energías deja de ser importante el fenómeno Compton.

7.2.2 Medidas por Difractometría de Rayos X

La difractometría de rayos X, DRX, es una técnica muy útil que permite identificar los minerales de buena cristalización y de alta concentración presentes en una muestra. Cada mineral es caracterizado por un patrón de reflexiones de los rayos X que están relacionados a los planos cristalográficos y a la estructura de celda del mineral. Es importante mencionar que para muestras que están constituidas por una mezcla de minerales, como es el caso de muestras de suelos agrícolas, los minerales

presentes en baja concentración pueden no ser detectados. En cuanto a la adquisición de los difractogramas, en este trabajo se utilizó un difractómetro marca RIGAKU, modelo MINIFLEX, con radiación de Cu-K α (30 kV, 15 mA), con un goniómetro vertical y con monocromador, el cual se muestra en la figura 7.5.

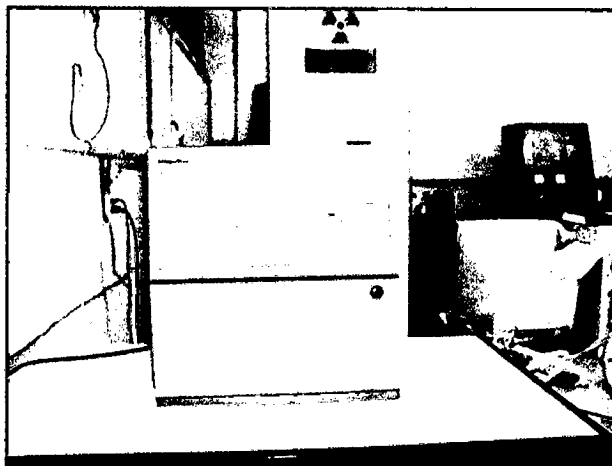


Figura. 7.5. Equipo de difracción de rayos X perteneciente a la Facultad de Física de la UNMSM.

Las fracciones arcillosas de las dos muestras, molidas y previamente tamizadas en malla de 90 micras, fueron sometidas a un barrido 2θ desde 4° a 65° usando un paso 2θ de $0.03^\circ/\text{paso}$ y un tiempo de conteo de 2 segundos por paso. Para montar las muestras en el portamuestra correspondiente se emplearon tres métodos: el del polvo, de Glass Slide y de filtración al vacío (Millipore). El método de polvo proporciona una orientación aleatoria de los minerales presentes en las muestras, de tal manera que los difractogramas reciben contribución de los planos (hkl) de dichos minerales. El portamuestra utilizado para este método tiene un diámetro externo e interno de aproximadamente 3.4 cm y 2.6 cm respectivamente.

Por su lado, el método de Glass Slide proporciona una mejor orientación de los planos $00l$ de los minerales de arcilla, sin embargo, este método se obtiene mediante un proceso de sedimentación, de manera que los minerales con menor tamaño de partícula (arcillas) quedan en la superficie de la muestra. Si la muestra contiene Cuarzo, como es el caso de las muestras estudiadas en el presente trabajo, la intensidad de los picos de este mineral puede disminuir, ya que por tener mayor tamaño de partícula en comparación a las arcillas, el Cuarzo puede irse al fondo de la

muestra. Este efecto se observó en los resultados obtenidos para M2, los cuales se muestran y explican en la sección 8.3.

El método Millipore está diseñado para obtener una distribución uniforme de tamaño de grano en la muestra y una mejor orientación de los cristalitas de arcilla, comparados al método de polvo, de tal manera que los picos de difracción ($00l$) incrementen su intensidad. Los métodos de Millipore y de Glass Slide son ideales para utilizar la técnica de solvatación con glicol de etileno; que tiene por objetivo verificar la presencia de Montmorillonita en las muestras estudiadas. Dicha técnica consiste en exponer las muestras al vapor del glicol de etileno; de tal manera que por medio del intercambio catiónico el espacio interlaminar de la Montmorillonita aumente (hinchazón del mineral) y en consecuencia aumenta también la distancia interplanar $00l$.

Debido a que los picos de reflexión $00l$ de la Montmorillonita se encuentran a ángulos pequeños; los difractogramas obtenidos mediante la técnica de solvatación con glicol de etileno, fueron sometidos a un barrido 2θ de 4 a 30° . La identificación de los minerales encontrados en los difractogramas se llevó a cabo usando el método “Hanawalt” y con ayuda de los siguientes programas: OriginPro 7.0 y Crystallographica Search-Match.

7.2.3 Medidas por Espectroscopia Mössbauer

En el presente trabajo los espectros Mössbauer fueron tomados empleando un espectrómetro convencional por la modalidad de transmisión, que consiste en colocar la muestra entre la fuente de rayos gamma y el detector (figura 7.6). En este trabajo se reportan análisis obtenidos a temperatura de ambiente (TA) en las dos muestras estudiadas. Las mediciones y análisis respectivos se llevaron a cabo en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer de la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM). Se empleó una fuente radioactiva de Co-57 introducida en una matriz cúbica de rhodio con una actividad promedio de 25 mCi, la cual posee un tiempo de vida media de 272 días. Para el almacenamiento de los espectros se utilizaron 1024 canales.

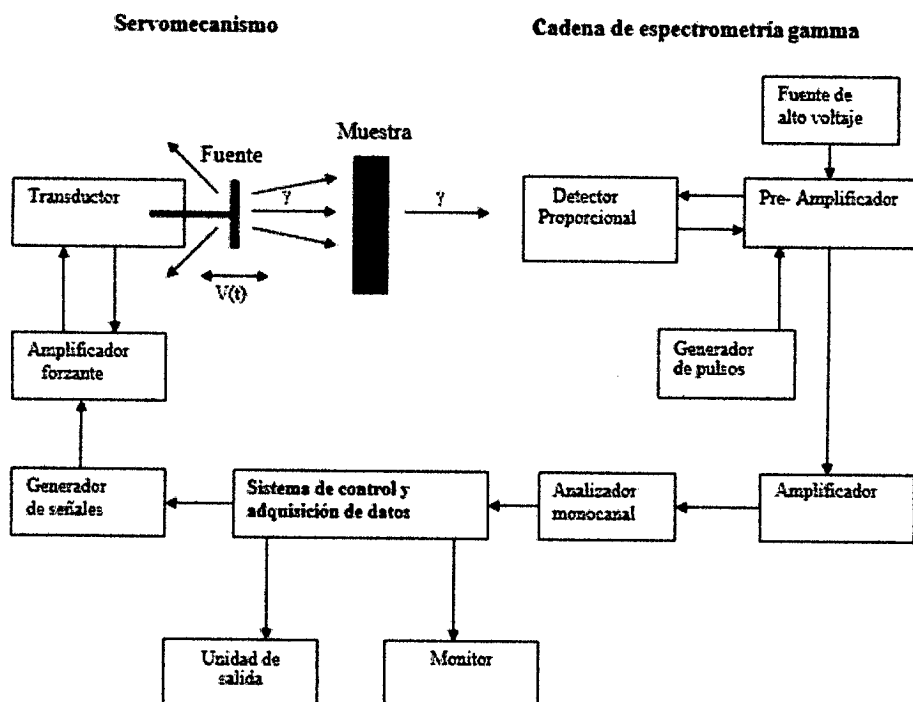


Figura 7.6 Diagrama del espectrómetro Mössbauer en modalidad de transmisión [18].

Es importante mencionar que en el equipo utilizado en el presente trabajo, los siguientes componentes: pre - amplificador, amplificador y el analizador monocanal, se encuentran integrados en una sola unidad en una sola unidad. Por otro lado, las muestras fueron colocadas en un porta-muestra circular de 1.5 cm de diámetro interior, se requirieron 250 mg de ambas muestras en polvo para las respectivas medidas. Los espectros tomados a TA fueron ajustados haciendo uso del programa NORMOS de Brand en su versión para sitios cristalinos [21]. A continuación se da una breve descripción de los componentes del espectrómetro convencional empleado en el presente trabajo.

7.2.3.1 Sistema de detección de rayos gamma

En principio, se debe mencionar que la radiación $\gamma 14.4 \text{ keV}$, tal como se explicó en el capítulo V, puede ser emitida de dos maneras: con retroceso y sin retroceso, produciéndose dos distribuciones espectrales completamente diferentes. En el contexto de espectroscopía Mössbauer la única radiación importante de todo el conjunto de radiación emitida por la fuente, es precisamente la radiación $\gamma 14.4 \text{ keV}$ emitida sin retroceso. La otra constituye un *conteo de fondo* constante en el tiempo.

En el presente trabajo se empleó un contador proporcional, CP como detector, el cual tiene una geometría cilíndrica con una ventana lateral de berilio. Además de estar llenado con gas kriptón (Kr). Estos detectores poseen una buena eficiencia para detectar radiación γ 14.4 keV, por cuanto el Kr posee un coeficiente de absorción relativamente alto para atenuar esta radiación, debido a que es muy cercana a la energía de ionización de su capa K (14.3 keV) del Kr. Adicionalmente, los átomos ionizados del gas de Kr emiten rayos X K_{α} 12.6 keV, que pueden escaparse del detector, produciendo un pico de escape de 1.8 keV. Por último, se debe mencionar que el detector tiene un tiempo de resolución, τ_m , que es el tiempo que demora en procesar un evento de detección.

7.2.3.2 Transductor

En un espectrómetro Mössbauer, la fuente de radiación gamma está acoplada a un transductor, que es el mecanismo encargado de impartirle velocidad a la fuente; el cual es controlado por una señal generada por la unidad de control del espectrómetro (UCE). En el presente trabajo se utilizó un espectrómetro que genera una señal periódica de tipo sinusoidal que cambia de polaridad una vez por ciclo. Esta señal es amplificada en la misma UCE, dando lugar a la señal de velocidad que ocasiona el movimiento de la fuente. En la figura 7.7 se muestra el montaje experimental de la fuente, detector y transductor.

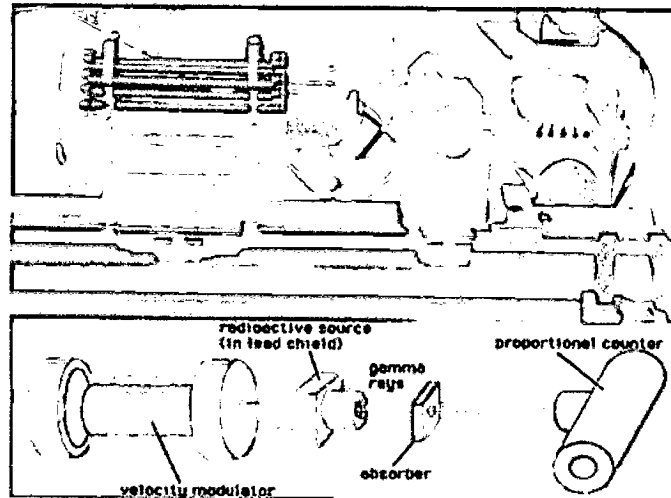


Figura 7.7. Montaje experimental de la fuente, detector y transductor.

7.2.3.3 Unidad de control y acumulación de espectros

Como se mencionó en la sección anterior la unidad de control del espectrómetro permite controlar el movimiento del transductor y en consecuencia el movimiento de la fuente. A continuación se mencionan algunos elementos que se toman en cuenta para producir la señal que genera el movimiento de la fuente [18]:

- Señal de velocidad de tipo sinusoidal:

$$v(t) = v_0 \cos \omega t, \text{ con } 0 < t < T, \quad \omega = \frac{\pi}{t}$$

- Número de elementos de memoria (canales), N , que se utilizan para la acumulación del espectro. En el presente trabajo se utilizaron 1024 canales para las medidas a TA. Además se toma en cuenta el periodo (T) del movimiento de la fuente.
- Tiempo de permanencia de un canal, α , es decir el tiempo que un canal permanece abierto para acumular las cuentas, dicho tiempo se selecciona igual a $80 \mu s$. A partir de aquí se puede tener una idea del periodo (T_1) de un ciclo que se necesita para la acumulación del espectro, el cual se puede estimar mediante $N\alpha$.

Por otro lado, para la acumulación del espectro Mössbauer se toma en cuenta el número de periodos, P , para acumular el espectro, el cual es directamente proporcional al tiempo de acumulación del espectro t_{ac} y viene dado por t_{ac}/T_1 . En la figura 7.8 se observa el espectrómetro Mössbauer utilizado en el presente trabajo junto con la unidad de control del espectrómetro (UCE).

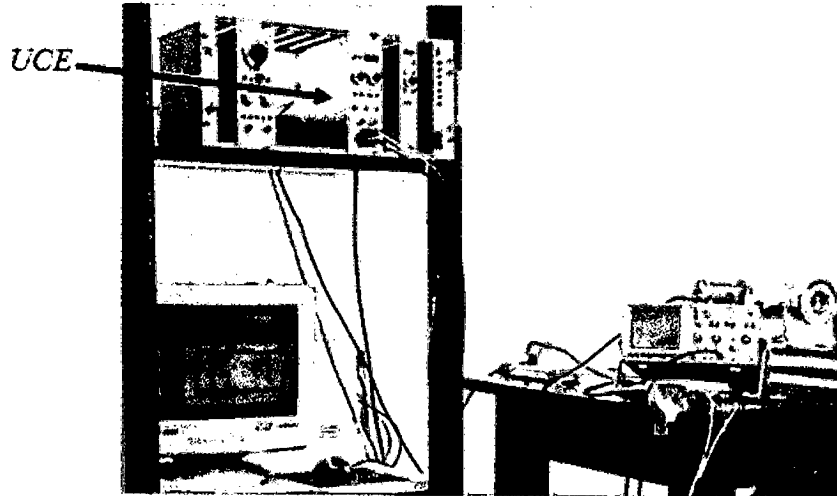


Figura. 7.8. Espectrómetro Mössbauer perteneciente a la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM

7.2.3.4 Espesor óptico de la muestra

En general, el espesor óptico total de una muestra, para radiación γ 14.4 KeV, está definido por:

$$I(E) = I'(E) \exp(-\varepsilon)$$

donde ε es el espesor óptico del material, $I(E)$ es la intensidad de la radiación transmitida e $I'(E)$ es la intensidad de la radiación incidente. Además, el espesor óptico está constituido por dos componentes:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_n(E) + \varepsilon_e(E)$$

donde $\varepsilon_n(E)$ es el espesor óptico nuclear que corresponde a la absorción gamma resonante nuclear y $\varepsilon_e(E)$ es el espesor óptico electrónico asociado a la absorción de los rayos gamma mediante interacciones con los electrones de la muestra (efecto fotoeléctrico y dispersión). Ambas componentes dependen de la energía de la radiación gamma. Sin embargo, en el contexto de EM, se considera que $\varepsilon_e(E)$ es de variación lenta en energía ya que su valor no cambia significativamente en un intervalo de energía dado por Γ_n . Por su lado, si consideramos que la muestra posee una sola resonancia nuclear ubicada en $E = E_1$ y ancho Γ_A , el $\varepsilon_n(E)$ viene dado por [22]:

$$\varepsilon_n(E, E_1) = \frac{\varepsilon_0 \left(\frac{\Gamma_n}{\Gamma_A} \right)}{\left(\frac{E - E_1}{\Gamma_A/2} \right)^2 + 1}$$

donde $\varepsilon_0 = f_A \eta_m \sigma_0 \delta$ es el espesor óptico para la absorción resonante en el centro de la línea, f_A el factor Mössbauer del material absorbente, η_m la densidad de átomos de Fe – 57, σ_0 la sección transversal para absorción resonante e igual a $2,56 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ y δ es el espesor de la muestra absorbente. La ecuación anterior tiene validez para $\varepsilon_0 \ll 1$. De acuerdo al valor del espesor óptico de la muestra, la cantidad de muestra utilizada varía. La cantidad de muestra que experimentalmente se utiliza varía entre 200 a 350 mg, según sea el valor de su ε_0 .

VIII. ANÁLISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

8.1 ANÁLISIS FÍSICO-QUÍMICO

La tabla 8.1 muestra los resultados obtenidos de los análisis de textura de las dos muestras estudiadas. De estos resultados se deduce la clase textural a la que pertenece cada muestra de suelo estudiada; la muestra M1 proviene de un suelo franco y la muestra M2 proviene de un suelo franco arcilloso arenoso. La tabla 8.2 muestra los resultados de las mediciones de pH, que indican que estos suelos son casi neutros (M1 es ligeramente alcalina y M2 es neutra). La tabla 8.3 muestra el porcentaje de la concentración de materia orgánica presentes en cada muestra. Como se esperaba, ya que las muestras estudiadas pertenecen a suelos Vertisols, el porcentaje de materia orgánica es pequeño para ambas muestras.

Tabla 8.1. Texturas de las muestras de San Lorenzo sin tratar.

Muestra	% Arena	% Limo	%Arcilla
M1	43.5	39.2	17.3
M2	54.2	23.1	22.7

Tabla 8.2. Medición del pH de las muestras de San Lorenzo sin tratar.

Muestra	pH
M1	7.4
M2	7.0

Tabla 8.3. Porcentaje de materia orgánica presente en las muestras de San Lorenzo sin tratar.

Muestra	Materia Orgánica (%)
M1	0.249
M2	0.175

8.2 Análisis por Fluorescencia de Rayos X

8.2.1 Resultados Cualitativos

Los espectros de fluorescencia de las muestras M1 y M2, mostrados en la figura 8.1a y 8.1b respectivamente, evidencian la presencia de elementos químicos como: Silicio (Si), Cloro (Cl), Potasio (K), Calcio (Ca), Titanio (Ti) y el Hierro (Fe). También se observan elementos traza como: Fósforo (P) Cromo (Cr), Manganeso (Mn), Cobre (Cu), Zinc (Zn), Rubidio (Rb), Estroncio (Sr) y Circonio (Zr) y además Azufre (S) sólo en el caso de M2. Todos estos elementos pueden estar formando parte de la estructura cristalina de los minerales presentes en M1 y M2; ya sea como cationes principales (Fe, Si) o como cationes intercambiables (Cl, K, Ca, etc.). También se aprecia un pico en la posición ≈ 12.8 keV, el cual corresponde a los casos en que el detector recibe dos rayos X de $\text{FeK}\alpha$ (6.398 keV) en forma simultánea; de tal manera que los detecta como un solo rayo X pero de doble energía. Además, se observa un pico en 2.957 keV, que es producido por dos elementos: por los rayos X de $\text{ArK}\alpha$ emitidos por el aire irradiado por la fuente y en mayor proporción por los rayos X de $\text{AgL}\alpha$ emitidos por el tubo de rayos X utilizado.

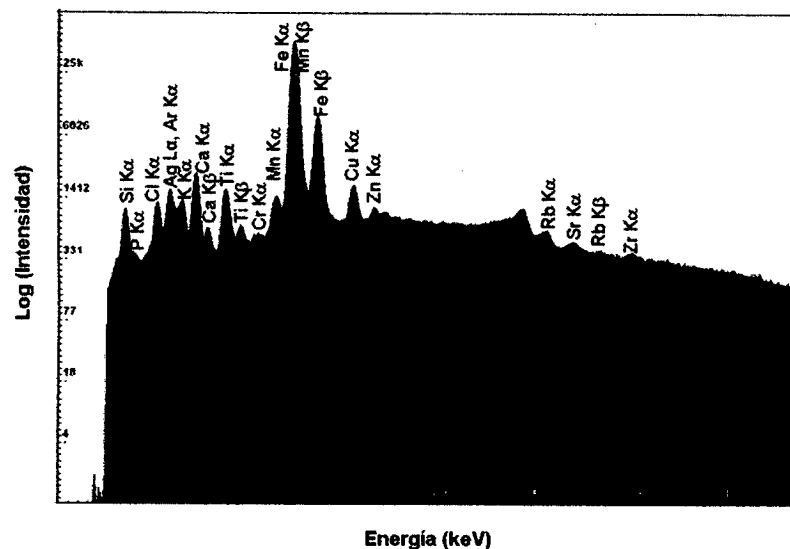


Figura. 8.1a. Espectro de Fluorescencia de Rayos X de la fracción arcillosa de la muestra M1.

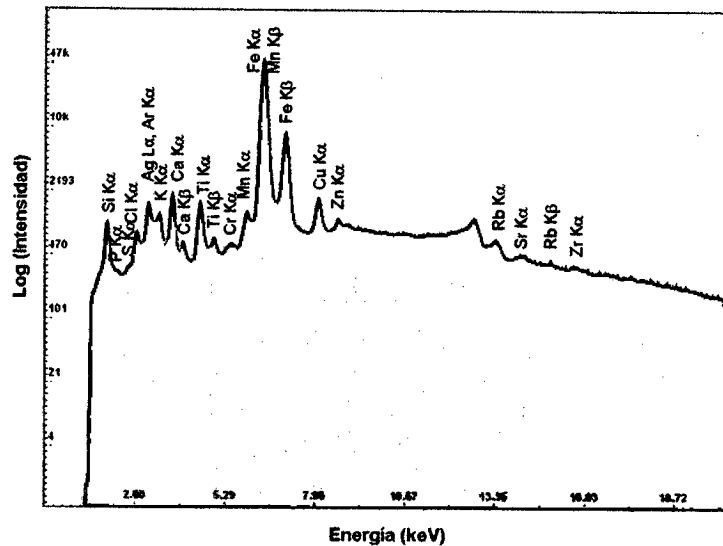


Figura. 8.1b. Espectro de Fluorescencia de Rayos X de la fracción arcillosa de la muestra M2.

8.2.2 Resultados Cuantitativos

Para este fin fue necesario tener presente que el suelo está formado por un conjunto de elementos, entre ellos H, O, Si, Na y Al, que constituyen mas del 90% de la fracción arcillosa del suelo, y que no producen rayos X característicos detectables por la técnica utilizada pero que si dispersan rayos X y contribuyen a la parte continua del espectro de FRX. Por tal motivo, la matriz usada en el análisis del espectro debe considerar la presencia de estos elementos químicos. Los conteos registrados para la acumulación de los espectros de M1 y M2 fueron 2010745 y 2012928 cuentas respectivamente. En la tabla 8.2 se muestran las concentraciones en mg/kg de los elementos identificados en M1 y M2, respectivamente. Se puede observar que las concentraciones de los elementos químicos son aproximadamente iguales para ambas muestras. Los resultados cuantitativos permiten inferir que los metales pesados (Cu, Zn, Rb, Sr y Zr) presentes en M1 y M2 no son tóxicos para las plantas, por cuanto se presentan en bajas concentraciones. Es importante mencionar que la concentración determinada para el silicio no es muy confiable, debido a que sus rayos X característicos poseen baja energía y pueden ser atenuados por el aire.

Tabla 8.2. Concentración de elementos químicos en las muestras M1 y M2, respectivamente.

Elemento Químico	M1 - Concentración (mg/Kg)	M2 - Concentración (mg/Kg)
Silicio (Si)	296600	240000
Fósforo (P)	170	160
Azufre (S)	-	810
Cloro (Cl)	18000	10000
Potasio (K)	5000	5000
Calcio (Ca)	8500	5800
Titanio (Ti)	2600	2500
Cromo (Cr)	120	100
Manganeso (Mn)	700	600
Hierro (Fe)	38500	39900
Cobre (Cu)	750	600
Zinc (Zn)	150	150
Rubidio (Rb)	180	180
Estroncio (Sr)	250	200
Zirconio (Zr)	30	30

8.3 ANÁLISIS POR DIFRACTOMETRIA DE RAYOS X

La figura 8.2 muestra los difractogramas de las dos muestras estudiadas, obtenidos mediante el método del polvo. Las fases mineralógicas identificadas mediante este método son: el cuarzo, albita (en baja concentración) y los minerales de arcilla montmorillonita e illita (tipo 2:1). Se observa la superposición del cuarzo y la illita en el pico de reflexión a 26.6° .

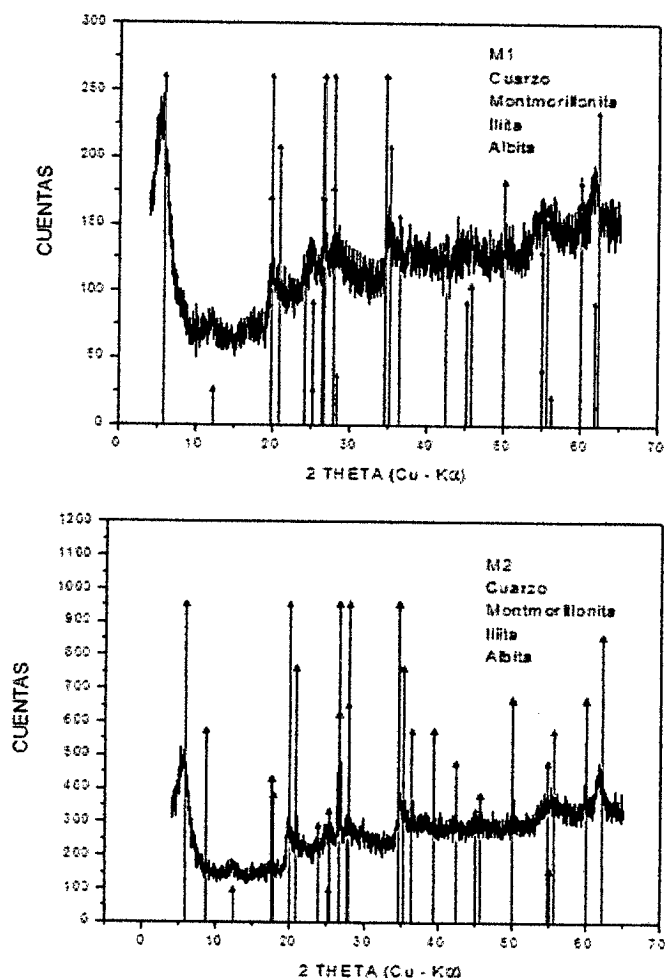


Figura. 8.2. Difractogramas correspondientes a la fracción arcilla de las muestras M1 y M2.

En la figura 8.3 se muestran los difractogramas correspondientes a las muestras M1 y M2, obtenidos mediante el método de Millipore y de Glass Slide respectivamente. Se observa que los picos 00 l correspondientes a los minerales de arcilla han incrementado notablemente su intensidad. Mediante estos métodos se identifica la presencia del mineral de arcilla caolinita (tipo 1:1), en adición a los minerales de arcilla montmorillonita e illita identificados por el primer método; observándose la aparición de los picos 001 y 002 de la caolinita. Se debe notar que el pico 002 de la montmorillonita se solapa con el pico 001 de la caolinita.

Además, comparando el pico 001 de la illita de ambas muestras, se observa que en M1 dicho pico está mejor resuelto que en M2. Esto se debe a que en M2 el pico 001 de la montmorillonita, que está adyacente al pico 001 de la illita, es más intenso que en M1, lo cual no permite que el pico 001 de la illita se defina mejor.

Adicionalmente se observa que el pico correspondiente a la posición $26.6^\circ 2\theta$, donde hay superposición de los picos 003 de illita y 101 de cuarzo, es más intenso en M1. Esto puede deberse a una de las siguientes dos situaciones: la primera es que en M1 haya más concentración de illita y su contribución en dicha posición sea mayor; y la segunda es que el cuarzo en M2 se puede encontrar al fondo de la muestra, esto debido al proceso de sedimentación que se hace en el método de Glass Slide, método con el cual fue orientada M2; de manera que la contribución del cuarzo en dicha posición puede ser menor en comparación a su contribución en la misma posición en M1. Algo similar se puede decir del pico de reflexión en $45.2^\circ 2\theta$, el cual recibe contribución de los planos 005 de illita y 201 de cuarzo. Para poder discernir entre estas dos situaciones se necesitó tomar un difractograma de M2 usando el método Millipore.

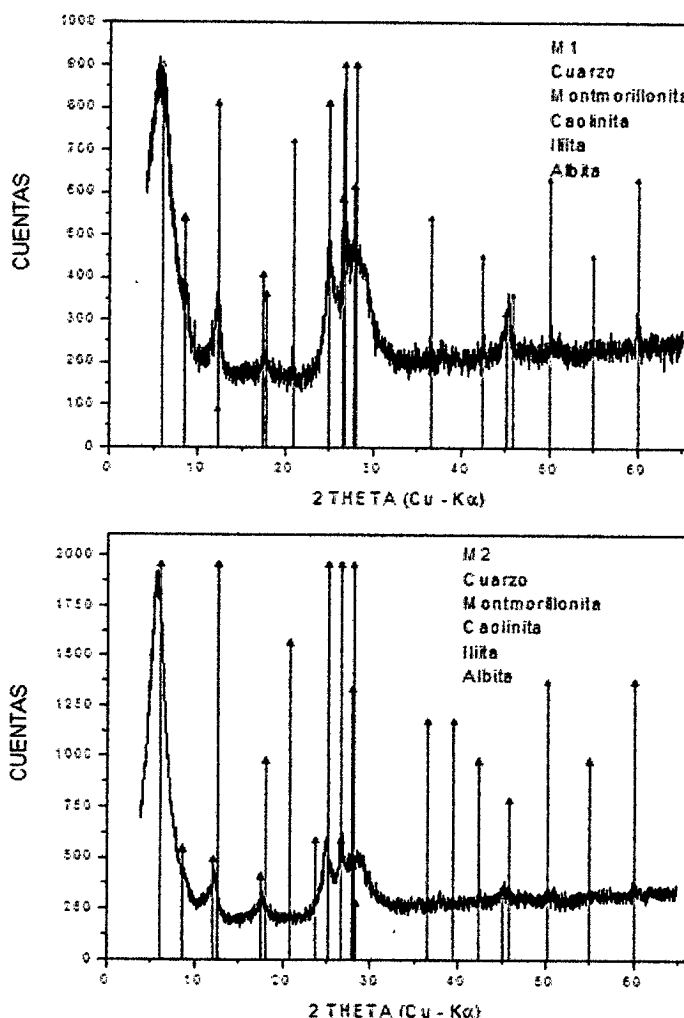


Figura. 8.3. Difractogramas correspondientes a la fracción arcilla de las muestras M1 y M2. Método de Millipore y Glass Slide respectivamente. Notar la superposición del pico de Caolinita (001) y Montmorillonita (002).

La figura 8.4 muestra el difractograma de M2 obtenido mediante el método de Millipore. Es importante mencionar que este difractograma fue tomado en el mes de Julio del año 2008, aproximadamente un año después de que se obtuvieron los difractogramas mostrados en la figura 8.3. Se observa que los picos $00l$ de los minerales de arcilla incrementan levemente su intensidad, pero los picos hkl de estos minerales si disminuyen notablemente su intensidad, lo cual es un indicativo de que la muestra está bien orientada. El hecho de que los picos $00l$ de los minerales de arcilla incrementen en poca proporción su intensidad puede deberse al desgaste del tubo de Rayos X del equipo usado para tomar este difractograma.

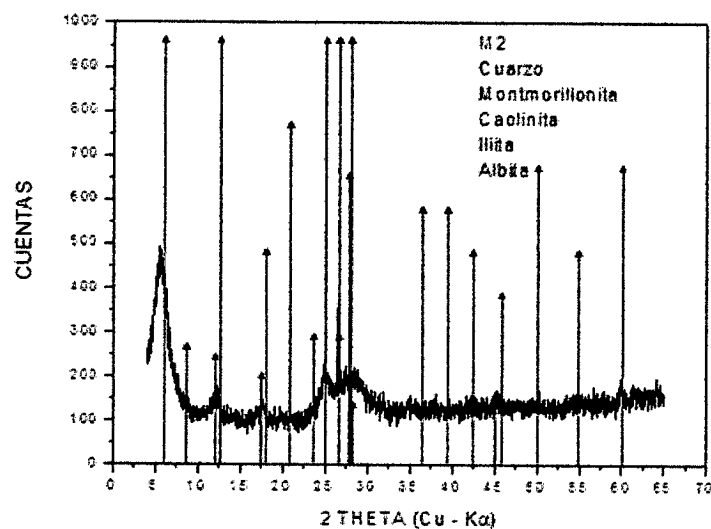


Figura. 8.4. Difractograma correspondiente a la fracción arcilla de la muestra M2. Método de Millipore.

En la figura 8.5 se muestran los difractogramas correspondientes a la muestra patrón (silicio) tomados en los años 2007 y 2008 respectivamente. Se observa que las intensidades de los picos de silicio disminuyen fuertemente con el tiempo, lo más probable es que esto se deba al desgaste del tubo de rayos X del equipo a medida que pasa el tiempo; y explica por qué los picos $00l$ de los minerales de arcilla de la figura 8.4 incrementan en poca proporción sus intensidades. Ante este hecho es complicado comparar los difractogramas de M1 y M2 obtenidos mediante el método de Millipore con el fin de poder discernir si efectivamente en M1 hay más concentración de Illita que en M2.

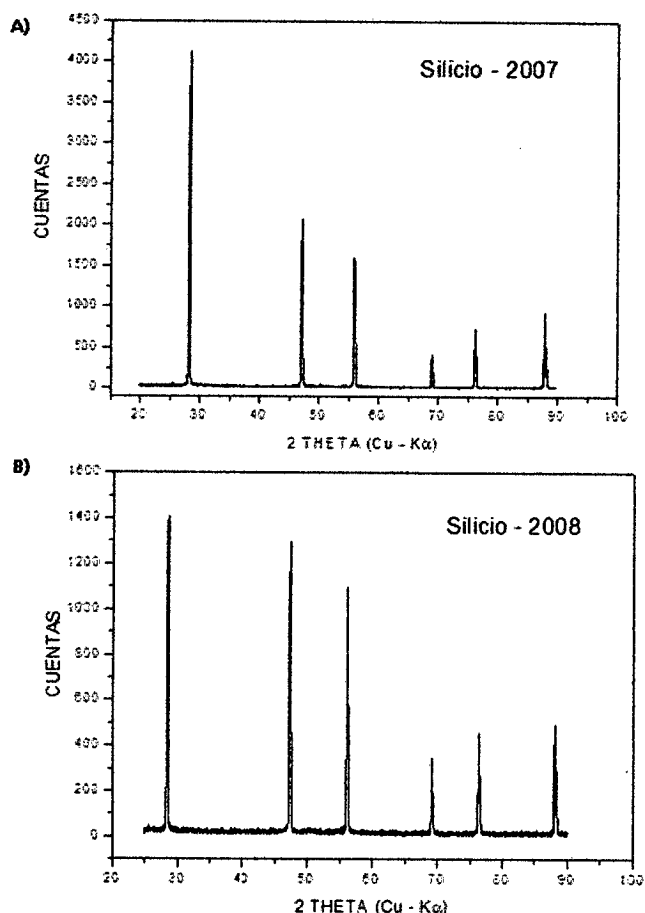


Figura. 8.5. Difractogramas correspondientes a la muestra patrón de Silicio tomados en el año: A) 2007 y B) 2008, respectivamente.

Sin embargo, es importante comparar las intensidades relativas de los dos picos más intensos presentes en cada uno de los difractogramas obtenidos mediante el método Millipore. La intensidad relativa (I_r) entre el pico de reflexión en la posición $5.51^\circ 2\theta$ (001 de montmorillonita) y el pico de reflexión en la posición $26.6^\circ 2\theta$ (superposición de 003 de illita y 101 de cuarzo) para M1 es $I_r \approx 1.10$, valor que es aproximadamente igual que aquella para M2 ($I_r \approx 1.21$); de manera que se puede intuir que en M1 no hay más concentración de Illita que en M2.

Por tanto, se deduce que en los difractogramas mostrados en la figura 8.3, el pico de reflexión en la posición $26.6^\circ 2\theta$ es más intenso en M1 que en M2, debido al procedimiento de sedimentación utilizado para orientar a M2 (método Glass Slide). Las principales reflexiones en distancias interplanares encontradas en el presente trabajo para la montmorillonita son 15,0; 7,2; 4,47; 2,54; 1,65; 1,49 Å; para la illita 10,3; 4,49; 3,52; 3,35; 2,0 Å, y para la caolinita 7,2; 3,57 Å.

Después de preparar las muestras mediante el método de Millipore y de Glass Slide, éstas fueron tratadas con la técnica de solvatación con glicol de etileno; cuyos resultados se muestran en la figura 8.6. Se logra observar la expansión sufrida por la montmorillonita; que se manifiesta en los difractogramas obtenidos, por el corrimiento de los picos 001, 002 y 003 de dicho mineral a ángulos menores (distancias interplanares mayores); lo cual demuestra la presencia de este mineral en ambas muestras. El corrimiento del pico 001 que se midió en el presente trabajo es aproximadamente 1.99 \AA para M1 y 1.41 \AA para M2. El corrimiento del pico 002 de la montmorillonita a distancias interplanares mayores hace posible observar la contribución del pico 001 de la Caolinita en dicha posición.

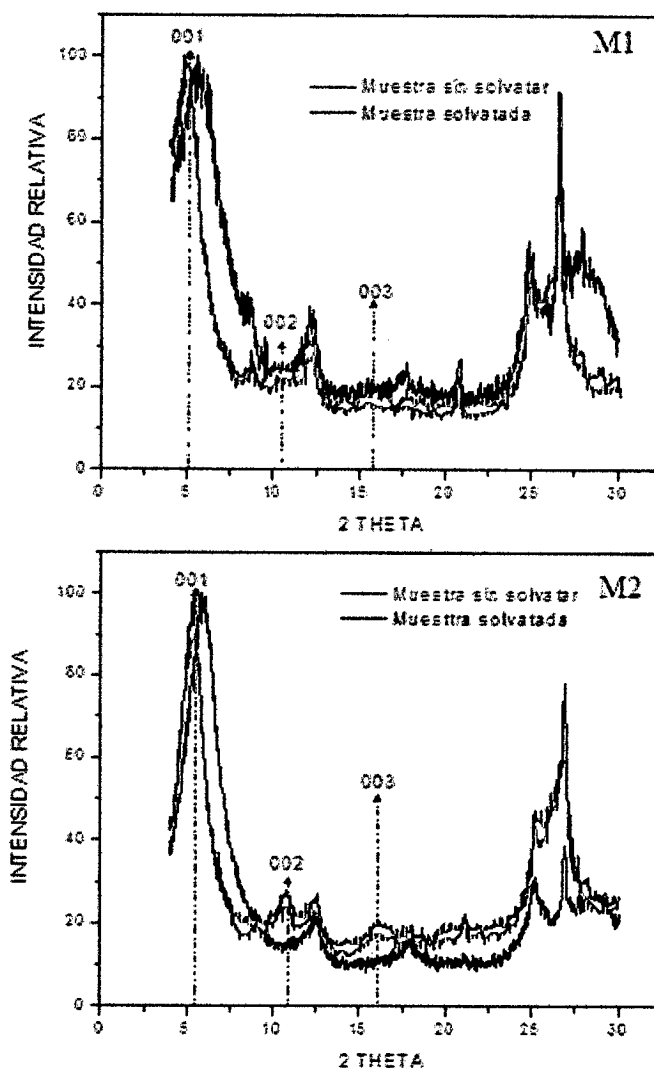


Figura. 8.6. Superposición de los difractogramas de la fracción arcillosa de las muestras M1 y M2, con solvatación y sin solvatar. Se indican los picos 001, 002 y 003 de la Montmorillonita desplazados a distancias interplanares mayores.

8.4 Análisis por Espectroscopia Mössbauer

Los resultados obtenidos mediante esta técnica indican que las muestras estudiadas son similares en su composición mineralógica. En las fracciones arcillosas de ambas muestras se observa aproximadamente la misma concentración de hierro, por cuanto poseen similares áreas de absorción resonante totales. En la figura 8.7 se muestran los espectros Mössbauer obtenidos a baja velocidad correspondientes a la fracción arcillosa de las muestras M1 y M2 respectivamente.

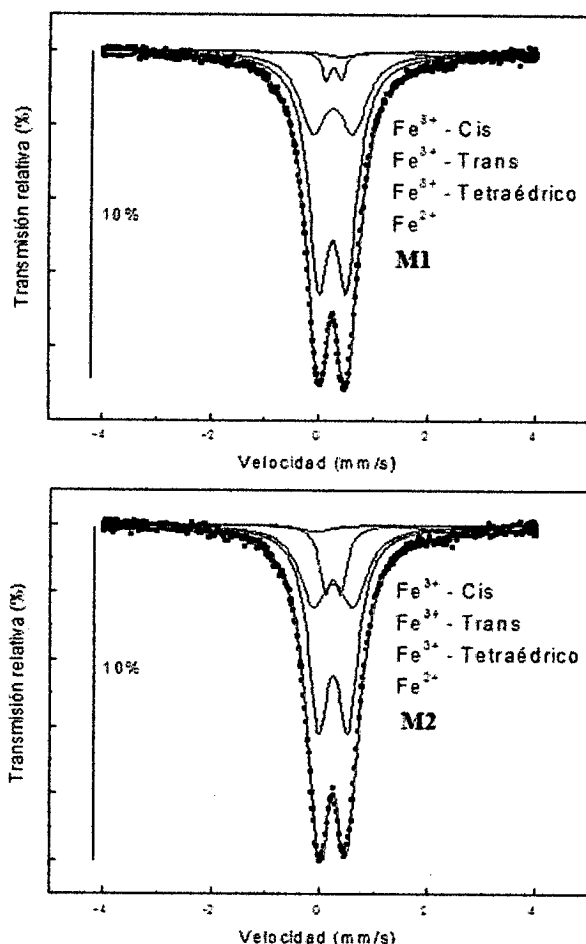


Figura. 8.7. Espectro Mössbauer de la fracción arcillosa de M1 y M2 respectivamente, sin tratar-Temperatura ambiente. A baja velocidad.

Ambos espectros muestran en su parte central una resonancia de Fe³⁺. Estos espectros fueron ajustados con tres dobletes de Fe³⁺ y un doblete de Fe²⁺ bastante ancho. Para lograr convergencia en el ajuste de estos espectros los valores de los anchos de línea de dos de los tres sitios de Fe³⁺ fueron fijados. Estos dos dobletes

fueron asociados a cationes de Fe^{3+} ocupando sitios octaedrales CIS y TRANS en montmorillonita, por cuanto poseen aproximadamente el mismo valor del corrimiento isomérico y sus áreas de absorción resonante están en la relación de 2 a 1 respectivamente, lo cual es consistente con las conclusiones observadas por Heller – Kallai en 1977. El tercer doblete de Fe^{3+} posee un área mucho menor y fue asignado a cationes de Fe^{3+} en coordinación tetraedral en montmorillonita, por tener un corrimiento isomérico y un desdoblamiento cuadrupolar pequeños. Por su lado, el sitio de Fe^{2+} no fue asignado a ningún mineral, ya que sus parámetros se solapan con aquellos de montmorillonita, illita y caolinita. Además, el ensanchamiento observado en los picos de este doblete es un indicativo de un grado considerable de desorden estructural del entorno de este sitio de Fe^{2+} ; probablemente se encuentra formando parte de una fase no muy bien cristalizada. Con la finalidad de apreciar si hay presencia de óxidos de hierro magnéticos, se tomaron espectros a alta velocidad de ambas muestras, los cuales se muestran en la figura 8.8. En estos espectros no se observan fases magnéticas cristalinas.

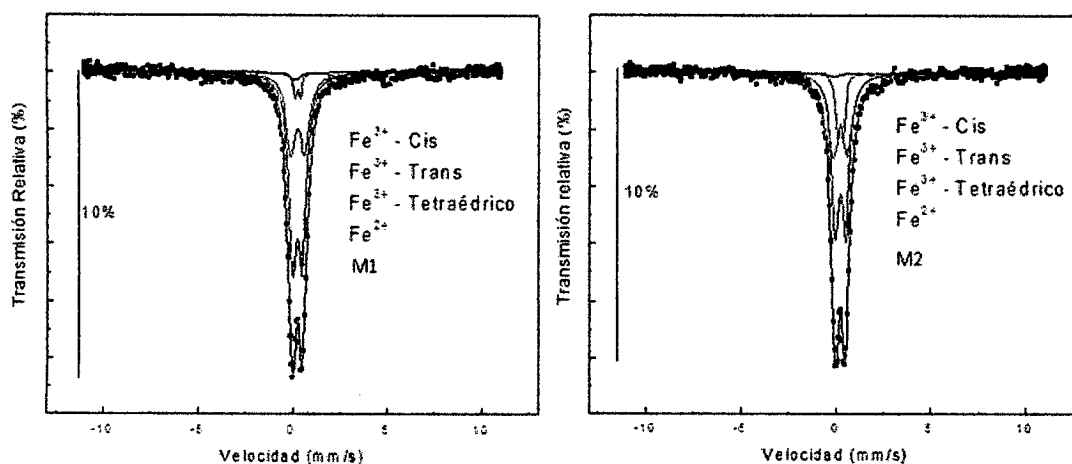


Figura. 8.8. Espectros Mössbauer sin tratar a temperatura de ambiente y a alta velocidad de la fracción arcillosa de M1 y M2 respectivamente.

En las tablas 8.5a,b y 8.6a,b se indican los parámetros hiperfinos y los porcentajes de área de absorción resonante para M1 y M2 respectivamente. Se observa que el área de absorción resonante total de M1 es aproximadamente igual que aquella de M2. En ambas muestras se aprecia que el porcentaje de absorción del sitio de Fe^{3+} - Cis es mucho mayor que los porcentajes de absorción de los demás sitios y que el menor porcentaje de absorción corresponde al sitio de Fe^{2+} . Además, se aprecia que las áreas de absorción resonante de los sitios de Fe^{3+} - tetraédrico y de Fe^{2+} en M2

son mayores que aquellas correspondientes a M1, lo que permite intuir que en los sitios de Fe^{3+} - tetraédrico y de Fe^{2+} de M2 hay más concentración de hierro que en aquellos de M1. Esto se confirma con los resultados obtenidos en la sección 8.3.2.

Tabla 8.5a. Parámetros hiperfinos de la muestra M1, fracción arcillosa.

M1	Fe^{3+} - Cis (mm/s)	Fe^{3+} - Trans (mm/s)	Fe^{3+} - Tetraédrico (mm/s)	Fe^{2+} (mm/s)
<i>ISO</i>	0.248	0.247	0.253	1.320
<i>QUA</i>	0.510	0.745	0.276	1.801

Tabla 8.5b. Porcentajes de área de absorción resonante correspondientes a la muestra M1.

M1	Área de Absorción resonante (mm/s)	Porcentaje de Absorción (%)
Fe^{3+} - Cis	0.0822	65.22
Fe^{3+} - Trans	0.0371	29.33
Fe^{3+} -Tetraedrico	0.0039	3.21
Fe^{2+}	0.0030	2.24
TOTAL	0.1262	100

Tabla 8.6a. Parámetros hiperfinos de la muestra M2, fracción arcillosa.

M2	Fe^{3+} - Cis (mm/s)	Fe^{3+} - Trans (mm/s)	Fe^{3+} -Tetraédrico (mm/s)	Fe^{2+} (mm/s)
<i>ISO</i>	0.256	0.252	0.251	1.083
<i>QUA</i>	0.547	0.742	0.283	2.325

Tabla 8.6b. Porcentajes de área de absorción resonante correspondientes a la muestra M2

M2	Área de Absorción resonante (mm/s)	Porcentaje de Absorción (%)
Fe^{3+} - Cis	0.0776	56.16
Fe^{3+} - Trans	0.0415	30.06
Fe^{3+} -Tetraedrico	0.0143	10.40
Fe^{2+}	0.0046	3.38
TOTAL	0.1380	100

8.3.1 Determinación Experimental del Factor Mössbauer f

En el presente trabajo se logró obtener de manera experimental un valor para el factor Mössbauer (f) efectivo o característico de la muestra M2. A continuación se explica el procedimiento experimental realizado para obtener dicho factor. En principio, se tomó un espectro Mössbauer de la fracción arcillosa de la muestra M2 junto con una lámina de calibración de hierro; es decir, se obtuvo una superposición de los espectros Mössbauer de M2 y de la lámina de hierro, como se aprecia en la figura 8.8. Para poder ajustar esta superposición se fijó todos los parámetros dejando suelto solamente las áreas, las cuales se procedieron a ajustar. De esta manera se obtuvo el área experimental de M2 y de la lámina de calibración, cuyos valores se muestran en la tabla 8.7. La cantidad de muestra utilizada fue de 250 mg para M2 y 50 mg para la lámina de hierro.

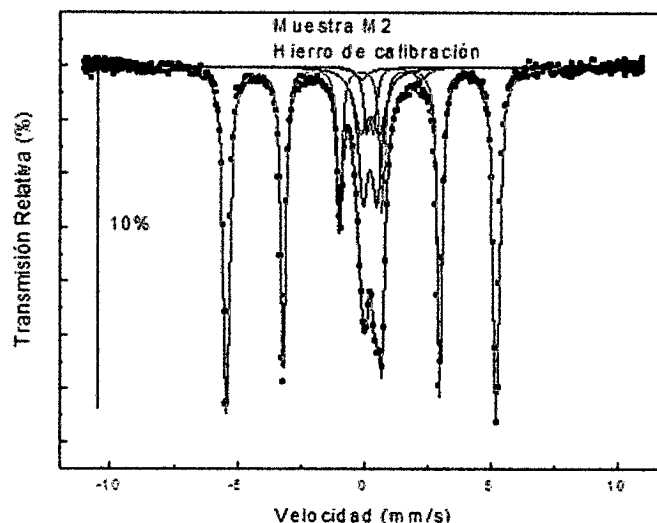


Figura. 8.8. Superposición de los espectros Mössbauer de la fracción arcillosa de M2 y de la lámina de hierro de calibración. (Temperatura ambiente).

Tabla 8.7. Áreas totales de absorción resonante correspondientes a la lámina de hierro y a la muestra M2, fracción arcillosa.

Muestra	Área Experimental (A_{exp}) (mm/s)
Fe-calibración	0.235292
M2	0.136325

Si suponemos que una muestra posee un factor Mössbauer efectivo dado por f_A y que es óptimamente delgada, cada núcleo Mössbauer contribuye un área $(\pi\Gamma_n/2)f_A$ al área total. De manera que el área experimental del espectro Mössbauer de dicha muestra puede ser aproximada por la ecuación (8.1). Se debe mencionar que debido a que en la práctica no se cumple la condición de que las muestras sean óptimamente delgadas, el resultado obtenido es solo un valor aproximado.

$$A_{\text{exp}} = \left(\frac{G_G f_f f_A (\eta_m \delta) \sigma_0 \pi \Gamma_n}{2} \right) \left(\frac{1}{1 + C_0 t_m} \right) \quad (8.1)$$

donde: G_G ; es la fracción de conteo registrado que corresponde a radiación $\gamma 14.4 \text{ keV}$.

$f_f; f_A$; son los factores Mössbauer de la fuente y de la muestra respectivamente.

$(\eta_m \delta)$; es la densidad superficial de nucleidos Fe - 57 ($\#/\text{cm}^2$) en la muestra. Siendo η_m el número de nucleidos Fe - 57/ cm^3 en la muestra y δ el espesor de la muestra.

σ_0 ; es la sección eficaz para absorción resonante del nucleído Mössbauer Fe-57 ($2.58 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$) para $\gamma 14.4 \text{ keV}$.

Γ_n ; es el ancho natural de la línea $\gamma 14.4 \text{ keV}$ ($\Gamma_n \approx 0.098 \text{ mm/s}$).

$\left(\frac{1}{1 + C_0 t_m} \right)$; es el factor de tiempo muerto, el cual produce una disminución en

el área experimental del espectro Mössbauer, siendo C_0 la tasa de interacción del detector con la radiación $\gamma 14.4 \text{ keV}$ y t_m el tiempo muerto del detector, que para el equipo utilizado es aproximadamente igual a $50 \mu\text{s}$. El tiempo muerto está referido al tiempo que el detector demora en procesar un evento de detección. Durante este tiempo el detector no está en condiciones de contar rayos gamma adicionales.

Luego, aplicando la ecuación (8.1) para dos muestras, cuyos espectros Mössbauer sean tomados simultáneamente (superposición de espectros); se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{A_{\text{exp1}}}{A_{\text{exp2}}} = \frac{f_{A1}(\eta_{m1}\delta_1)}{f_{A2}(\eta_{m2}\delta_2)} \quad (8.2)$$

La ecuación (8.2) se cumple, bajo el supuesto de que ambas muestras han sido irradiadas bajo las mismas condiciones experimentales. Adicionalmente se sabe que la densidad de masa superficial de nucleidos de Fe - 57 (gr/cm^2) en la muestra es $\sigma_m^{\text{Fe-57}} = m_{\text{Fe}}(\eta_{m1}\delta_1)/A_b = \sigma_m c_{\text{Fe}}$; donde m_{Fe} es la masa de un átomo de hierro, σ_m es la densidad superficial de la muestra, c_{Fe} es el contenido de hierro en la muestra, A_b es la abundancia isotópica del Fe - 57 en la naturaleza. Aplicando esta relación en la ecuación (8.2) se obtiene:

$$\frac{A_{\text{exp1}}}{A_{\text{exp2}}} = \frac{f_{A1}\sigma_{m1}c_{\text{Fe1}}}{f_{A2}\sigma_{m2}c_{\text{Fe2}}} \quad (8.3)$$

Con la ecuación 8.3 se puede calcular el factor Mössbauer promedio de una de las dos muestras involucradas con un previo conocimiento del valor del factor Mössbauer de la otra muestra. Despejando f_{A2} de la ecuación 8.3 y asumiendo que el subíndice 1 se refiere a la lámina de hierro y que el subíndice 2 se refiere a la muestra M2 se obtiene:

$$f_{A2} = \frac{f_{A1}\sigma_{m1}c_{\text{Fe1}}A_{\text{exp2}}}{\sigma_{m2}c_{\text{Fe2}}A_{\text{exp1}}} \quad (8.4)$$

donde f_{A1} , f_{A2} son los factores Mössbauer de la lámina de hierro y de M2 respectivamente; $\sigma_{m1} \approx 5.51 \times 10^{-3} \text{ gr}/\text{cm}^2$, $\sigma_{m2} \approx 110.14 \times 10^{-3} \text{ gr}/\text{cm}^2$ son las densidades superficiales de masa de la lámina de hierro y de M2 respectivamente; $c_{\text{Fe1}} = 100\%$, $c_{\text{Fe2}} = 3.99\%$ son los contenidos de hierro en la lámina de hierro y en M2 respectivamente y A_{exp1} , A_{exp2} son las áreas de absorción resonante experimentales de los espectros Mössbauer de la lámina de hierro y de M2

respectivamente. Es importante mencionar que el valor de c_{Fe2} es obtenido del análisis de los resultados encontrados en fluorescencia de Rayos X (sección 8.2). Adicionalmente, se sabe que el factor Mössbauer de la lámina de calibración es $f_{A1} \approx 0.74$. Reemplazando todos estos valores en la ecuación 8.4 se obtiene:

$$f_{A2} \approx 0.538$$

Este valor indica que si un rayo γ 14.4 keV es emitido por la fuente sin retroceso; hay una probabilidad promedio de 53.8% de que dicho rayo sea absorbido resonantemente y sin retroceso por M2. Determinar el factor Mössbauer de una muestra es importante porque nos brinda información de la dinámica reticular de dicha muestra, ya que su valor puede relacionarse con la temperatura de Debye según la ecuación (5.23). El valor de f_{A2} encontrado para M2 corresponde a una temperatura de Debye de aproximadamente $\theta_D \approx 259.8^\circ\text{K}$. Como se esperaba la temperatura de Debye de M2 (259.8 °K) es menor que la temperatura de Debye del hierro metálico (358.4 °K), ya que M2 posee un factor Mössbauer menor que el del hierro metálico.

8.3.2 Determinación Experimental del Contenido de Hierro Presente en las Muestras

Se puede calcular un valor aproximado para el contenido de hierro presente en una muestra, suponiendo que la muestra posee un factor Mössbauer efectivo dado por f_A y que es óptimamente delgada. Como se explicó en la sección anterior, bajo estas condiciones cada núcleo Mössbauer contribuye un área $(\pi\Gamma_n/2)f_A$ al área total. De manera que el área experimental del espectro Mössbauer de dicha muestra puede ser aproximada por la ecuación (8.1). Veamos:

$$A_{\text{exp}} = \left(\frac{G_G f_f f_A (\eta_m \delta) \sigma_0 \pi \Gamma_n}{2} \right) \left(\frac{1}{1 + C_0 t_m} \right)$$

Por otro lado, se sabe que la densidad superficial de masa de Fe en la muestra está dada por:

$$\sigma_{Fe} = \frac{(\eta_m \delta) m_{Fe}}{A_b} \quad (8.5)$$

donde $m_{Fe} \approx 9.29 \times 10^{-23} \text{ gr/átomos}$ es la masa de un átomo de hierro y $A_b \approx 0.0212$ es la abundancia isotópica del Fe – 57 en la naturaleza. Despejando $(\eta_m \delta)$ en la ecuación (8.1) y reemplazando en (8.5), se obtiene:

$$\sigma_{Fe} = \frac{2A_{exp}(1 + C_0 t_m) m_{Fe}}{G_G f_f f_A \pi \Gamma_n \sigma_0 A_b} \quad (8.6)$$

Se sabe que $f_f \approx 0.75$ y que el valor de A_{exp} se obtiene del ajuste del espectro Mössbauer de la muestra. El valor de C_0 viene definido por:

$$C_0 = \frac{C}{1 - C t_m} \quad (8.7)$$

donde C es la tasa de conteo de radiación $\gamma 14.4 \text{ keV}$ que llega al detector. Experimentalmente los espectros fueron tomados de manera que $C \approx 6313 \text{ cuentas/s}$ y $C \approx 6264 \text{ cuentas/s}$ para M1 y M2 respectivamente. Reemplazando estos valores en la ecuación (8.7) y sabiendo que $t_m = 50 \mu\text{s}$, se obtiene que $C_0 \approx 9225 \text{ cuentas/s}$ y $C_0 \approx 9121 \text{ cuentas/s}$ para M1 y M2 respectivamente. Además, en el presente trabajo, la cantidad de muestra utilizada es 250 mg (para M1 y M2) en un portamuestra cuyo diámetro es 1.7 cm, de manera que la densidad superficial de ambas muestras es $\sigma_m \approx 110.14 \text{ mg/cm}^2$; comparando este valor con aquel obtenido de la ecuación (8.6) se puede encontrar el porcentaje de hierro por peso presente en las muestras. Sin embargo, en la ecuación (8.6) los valores de los parámetros experimentales G_G y f_A no se conocen con precisión.

8.3.2.1 Cálculo de G_G

La fracción de radiación detectada que corresponde realmente a $\gamma 14.4$ keV viene dada por:

$$G_G = \frac{G_0}{G_0 + B_0 e^{\varepsilon_t}}$$

donde G_0 es la fracción teórica de radiación $\gamma 14.4$ keV que llega al detector cuando no hay muestra, ε_t es el espesor óptico total de la muestra y B_0 es la fracción de conteo de fondo que procesa el detector. Se supone que B_0 no es atenuada por la muestra, ya que es causada principalmente por radiación de alta energía. Experimentalmente los espectros se obtienen de tal manera que $\varepsilon_t \approx 1.6$. Es importante mencionar que se cumple: $G_0 + B_0 = 1$. A continuación se calculan valores de G_G para distintos valores de G_0 y B_0 .

Caso I: Suponiendo que: $G_0 \approx 0.90$ y $B_0 \approx 0.10$, se obtiene:

$$G_G = \frac{0.90}{0.90 + 0.10 e^{1.6}} \approx 0.645$$

Caso II: Suponiendo que: $G_0 \approx 0.95$ y $B_0 \approx 0.05$, se obtiene:

$$G_G = \frac{0.95}{0.95 + 0.05 e^{1.6}} \approx 0.793$$

Caso III: Suponiendo que: $G_0 \approx 0.98$ y $B_0 \approx 0.02$, se obtiene:

$$G_G = \frac{0.98}{0.98 + 0.02 e^{1.6}} \approx 0.908$$

En las tablas 8.8 y 8.9 se muestran las concentraciones de hierro de M1 y M2 respectivamente, calculadas para los tres valores de G_G encontrados en la sección 8.3.2.1 y suponiendo que ambas muestras poseen un $f_A \approx 0.538$. La concentración de hierro presente en ambas muestras calculada por EM no concuerda con aquella obtenida por FRX, que fue aproximadamente de 3.85% y 3.99% para M1 y M2

respectivamente. Sin embargo, es importante comparar la concentración relativa de hierro entre M2 y M1 obtenida por FRX y por EM respectivamente. La concentración relativa de hierro entre M2 y M1 encontrada por FRX es 1.04, la cual es aproximadamente igual que aquella determinada por EM que es 1.09. Lo que permite indicar que en ambos resultados, los obtenidos por FRX y por EM, los contenidos de hierro son aproximadamente iguales en las dos muestras. Además, se observa que el valor de la concentración de hierro calculada por EM se aproxima más a aquella obtenida por FRX, para los valores de $G_0 \approx 0.98$ y $B_0 \approx 0.02$. Por tanto, se pueden obtener conclusiones importantes de los resultados obtenidos por EM.

Tabla 8.8. Concentración de Hierro en la muestra M1, suponiendo que posee un $f_A \approx 0.538$.

G_G	σ_{Fe} (mg/cm ²)	σ_m (mg/cm ²)	Contenido de Hierro (%)
0.645	7.82	110.14	7.10
0.793	6.36	110.14	5.77
0.908	5.55	110.14	5.04

Tabla 8.9. Concentración de Hierro en la muestra M2, suponiendo que posee un $f_A \approx 0.538$.

G_G	σ_{Fe} (mg/cm ²)	σ_m (mg/cm ²)	Contenido de Hierro (%)
0.645	8.51	110.14	7.73
0.793	6.93	110.14	6.29
0.908	6.05	110.14	5.49

En las tablas 8.10 y 8.11 se indican los contenidos de hierro por sitios presentes en las muestras M1 y M2 respectivamente, para $G_G \approx 0.908$ y suponiendo que M1 y M2 poseen un $f_A \approx 0.538$.

Tabla 8.10. Concentración de Hierro por sitios en la muestra M1, para $G_G = 0.908$ y suponiendo que posee un $f_A \approx 0.538$.

Sitio	σ_{Fe} (mg/cm ²)	Contenido de Hierro (%)
Fe³⁺ - Cis	3.62	65.23
Fe³⁺ - Trans	1.63	29.37
Fe³⁺ - Tetraédrico	0.17	3.06
Fe²⁺	0.13	2.34
Total	5.55	100

Tabla 8.11. Concentración de Hierro por sitios en la muestra M2, para $G_G = 0.908$ y suponiendo que posee un $f_A \approx 0.538$.

Sitio	σ_{Fe} (mg/cm ²)	Contenido de Hierro (%)
Fe³⁺ - Cis	3.40	56.20
Fe³⁺ - Trans	1.82	30.08
Fe³⁺ - Tetraédrico	0.63	10.41
Fe²⁺	0.20	3.31
Total	6.05	100

En ambas muestras se observa que los cationes de hierro están distribuidos en mayor proporción dentro de los sitios octaédricos - Cis de la Montmorillonita, esto implica una elevada sustitución isomórfica de Fe³⁺ por Al en estos sitios. Estos resultados también evidencian que la sustitución de Fe²⁺ por Al se ha dado en poca proporción, ya que la concentración de hierro es pequeña en estos sitios. En M1 se observa que los sitios octaédricos - Cis de la Montmorillonita poseen mayor concentración de hierro con respecto a la concentración presente en los mismos sitios de M2; de manera que en estos sitios la sustitución isomórfica de Fe³⁺ por Al ha sido mayor en M1 que en M2. Adicionalmente, se observa que el contenido de hierro en los sitios tetraédricos de la Montmorillonita de M2 es aproximadamente 3.4 veces que

aquel en los sitios tetraédricos de M1; y que la concentración de hierro en los sitios de Fe^{2+} de M2 es aproximadamente 1.4 veces que aquella en los sitios de Fe^{2+} de M1. Esto nos permite intuir que en estos sitios el proceso de sustitución isomórfica se ha dado en mayor proporción en M2 que en M1. Finalmente, se observa que hay mucha más concentración de cationes de Fe^{3+} que de Fe^{2+} , lo cual nos permite intuir que en ambas muestras los procesos de oxidación se han dado en elevada proporción.

IX. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

9.1 CONCLUSIONES

En este trabajo fue realizada una caracterización mineralógica sistemática de muestras de suelos agrícolas M1 y M2. Medidas de FRX proporcionaron información sobre la presencia de los cationes interlaminares (Ca, Cl y K) y de sustitución (Fe, Ti, Mn, Cu, etc.) presentes en M1 y M2. Además, el análisis cuantitativo de los resultados obtenidos mediante FRX indican que ambas muestras poseen aproximadamente la misma concentración de hierro (aproximadamente 3.85% y 3.99% para M1 y M2 respectivamente). Por otro lado, los minerales encontrados para M1 y M2 mediante DRX y EM son: cuarzo, albita, montmorillonita, illita y caolinita.

Mediante la técnica de DRX se logró identificar al mineral caolinita; el cual no se puede distinguir en los resultados obtenidos por EM. Esto verifica la complementariedad de las técnicas utilizadas (DRX y EM) en la identificación y caracterización mineralógica de suelos agrícolas. Para un análisis más preciso de los picos de difracción producidos por los minerales de arcilla encontrados, se demostró la necesidad de utilizar los métodos de Glass Slide y de Millipore, con el objetivo de obtener una mejor orientación de los cristales de arcilla de manera que se pueda diferenciar con exactitud un mineral de otro. Se pudo demostrar que el método de Millipore brinda información más “real” sobre la concentración de minerales de arcilla en las muestras estudiadas en comparación al método de Glass Slide. Por tal motivo, el método de Millipore frecuentemente es usado para análisis cuantitativo.

Por su lado, la técnica de EM nos brindó información principalmente sobre la sustitución de cationes de hierro en la Montmorillonita. Se logró observar que la mayor parte de hierro presente en las muestras está distribuido en la Montmorillonita. Los cationes de hierro se encuentran distribuidos tanto en los sitios octaédricos (Cis y Trans), así como en los sitios tetraédricos de dicho mineral. Se observó también que Los parámetros de algunos minerales tienden a solaparse entre sí. Por tanto, el sitio de Fe^{2+} encontrado en M1 y M2 por EM no puede ser asociado con precisión a un mineral específico.

Un análisis cualitativo bien cuidadoso y sistemático de los resultados obtenidos por DRX y por EM indicó que el principal constituyente de la fracción

arcillosa es la montmorillonita para las dos muestras estudiadas M1 y M2. Dicho mineral influye directamente en el intercambio de cationes aprovechables por los cultivos, por cuanto posee una elevada capacidad de intercambio catiónico (CIC). Adicionalmente, otros minerales fueron también identificados tales como Illita y Caolinita en ambas muestras.

Además, se logró determinar experimentalmente un valor promedio y aproximado para el factor Mössbauer - f de M2 ($f \approx 0.538$), el cual corresponde a una temperatura de Debye aproximadamente de $\theta_D \approx 259.8^\circ \text{K}$. El factor Mössbauer de M2 resultó ser menor que el del hierro metálico ($f \approx 0.74$), lo cual indica que en promedio, en M2 hay menor probabilidad de que ocurran procesos Mössbauer en comparación al hierro metálico. Este efecto puede ser debido a que la estructura cristalina de M2 es menos “rígida” que la del hierro metálico ($\theta_D \approx 358.4^\circ \text{K}$), ya que su temperatura de Debye es menor. Esto implica que la energía interna de la estructura cristalina de M2 es más fácil de ser excitada.

La determinación de la concentración de hierro por EM, nos permite sugerir que en ambas muestras existe aproximadamente la misma concentración de hierro (aproximadamente 5.04% y 5.49 para M1 y M2). Esto está en concordancia con lo observado por FRX. El análisis cuantitativo de los resultados obtenidos por EM indican que en ambas muestras, la mayor concentración de hierro se encuentra dentro de la Montmorillonita, principalmente en sus sitios octaédricos – Cis; lo que indica que en estos sitios el Al ha sido reemplazado isomórficamente en gran proporción por el Fe^{3+} . Estos resultados también indican que en ambas muestras, la menor concentración de hierro se encuentra en los sitios de Fe^{2+} , sugiriendo que en estos sitios ha habido poca sustitución isomórfica del Al por el Fe^{2+} . La sustitución isomórfica de Fe^{3+} por Al en los sitios octaédricos – Cis de la Montmorillonita, se ha dado en mayor proporción en M1 que en M2, por cuanto la concentración de hierro en dichos sitios es mayor en M1 que en M2.

Se logró determinar que en ambas muestras, hay mucha más concentración de cationes férricos (Fe^{3+}) que cationes ferrosos (Fe^{2+}), lo que implica que en ambas muestras ha existido gran proporción de procesos de oxidación; que probablemente sean causados por los procesos de meteorización que han sufrido los Vertisols estudiados.

9.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda tomar medidas de EM a baja temperatura (TNL y/o THL) para descartar la presencia de óxidos de hierro (Hematita o Goethita) en estado superparamagnético.

El presente trabajo es el segundo en su género que un egresado de la Escuela de Física de la UNP realiza sobre la aplicación de técnicas analíticas al estudio mineralógico de suelos agrícolas. Debido a la evidente elevada actividad agrícola en el Departamento de Piura; se recomienda a los egresados de la Escuela de Física de la UNP a seguir investigando en esta rama de la ciencia.

Así mismo, se recomienda hacer un refinamiento Rietveld a los difractogramas obtenidos en el presente trabajo, con el objetivo de hacer un análisis cuantitativo de los minerales presentes en las muestras estudiadas.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. **Rocca Camasca Julio Alberto.** Determinación de los Principales Parámetros Físicos y sus Relaciones en Vertisols de la Parcela UNP – San Lorenzo. Tesis de Licenciatura. UNP. 2001.
- [2]. **Zavaleta García Amaro.** EDAFOLOGIA: El suelo en relación con la producción. Primera Edición. Lima - Perú. 1992. Editores e impresores A & B S.A.
- [3]. **Honorato Pinto Ricardo.** Manual de Edafología. Cuarta Edición Alfaomega. 2000.
- [4]. **Narro Farías Eduardo.** Física de Suelos con Enfoque Agrícola. Primera Edición. 1994. Editorial Trillas.
- [5]. **Grim Ralph E.** Clay Mineralogy. Second Edition. McGraw – Hill International Series in the Earth and Planetary Sciences. 1962.
- [6]. **Moore Duane M. and Reynolds Robert C., JR.** X – Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Second Edition. Oxford University Press. 1997.
- [7]. **Rozalen Astudillo Marisa.** Mecanismo y velocidad de disolución de Montmorillonita en soluciones de electrolitos inertes. Influencia del pH y la temperatura. Universidad de Granada, facultad de Ciencia. Departamento de Ciencias de la Tierra y Química Ambiental. Tesis Doctoral. Editorial de la Universidad de Granada 2004.
- [8]. **Carrol Dorothy.** Clays Minerals: A Guide to their X – ray Identification. Special paper. Geological Society of America. 1970.
- [9]. **C.M. Cardile and J.H. Johnston.** Article: *⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy of Montmorillonites: A New Interpretation.* Chemistry Department, Victoria University of Wellington. Private Bag, Wellington, New Zealand.
- [10]. **Marcelo Alonso.** Física Atómica: Introducción a la Mecánica Cuántica. Minerva Books, Ltd. 1967.
- [11]. **B. D. Cullity.** Elements of X – Ray Diffraction. Second Edition. Addison Wesley.
- [12]. **T. C. Gibb.** Principles of Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall Ltd. Wiley (1976).

- [13]. **Gütlich Philipp, Link Rainer and Trautwein Alfred.** Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. Springer – Verlag. Berlin Heidelberg New York 1978.
- [14]. **V. G. Bhide.** Mössbauer Effect and its Applications. Tata McGraw – Hill Publishing Co. Ltd. New Delhi. 1973.
- [15]. **Bustamante Dominguez Angel G.** La espectroscopia Mössbauer. Tesis de Licenciatura. 1975.
- [16]. **B. V. Thosar; P.K. Iyengar; J. K. Srivastava and S.C Bhargava.** Advances in Mössbauer Spectroscopy Applications to Physics, Chemistry and Biology. Hardcover - April 1983.
- [17]. **Danon J.** Lectures on the Mössbauer Effect. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Copyright 1968 by Gordon and Breach, Science Publishers.
- [18]. **Bravo Cabrejos Jorge A.** Artículo: Introducción a la Espectroscopia Mössbauer. Laboratorio de Arqueometría, F. de C. Físicas, U.N.M.S.M. 2006
- [19]. **Bravo Cabrejos Jorge A. Cerón Loayza María L.** Article: Optimization Criteria in Mössbauer Spectroscopy. Hyperfine Interactions. Laboratorio de Análisis de Suelos, Facultad de Ciencias Físicas, U.N.M.S.M. 2005.
- [20]. **BIRKELAND, Peter W.** *Soils and geomorphology*. 3^{ra} Edition. Oxford University Press, New York, 1999.
- [21]. **R. A. Brand.** NORMOS Mössbauer Fitting Program. 1995. (Sold by: Wiss El GmbH).
- [22]. **Bravo Cabrejos Jorge A, Huaypar V. Yezeña, Mejia Santillán Mirian E.** Artículo: Espectroscopia Mössbauer de Velocidad Cero y Aplicaciones. Laboratorio de Análisis de Suelos, Facultad de Ciencias Físicas, U.N.M.S.M. 2007.